

重い電子系の近藤効果と磁気秩序

東北大学大学院理学研究科 大槻純也^{*1}

1 序論

重い電子系は「局在」と「遍歴」という2つの言葉で象徴される。4*f* 電子間に働く強いクーロン斥力 U のために、4*f* 電子は高温では局在的な性質を持ち、局在スピンとして振舞う。ところが、低温になると4*f* 電子は遍歴的性質へと移り変わり、 $U = 0$ の多体相互作用のない状態と定性的には同じ振る舞いをする。そして低温・低エネルギーの性質は、Landau の Fermi 液体論によって、Fermi 統計に従う準粒子に弱い相互作用を導入することにより記述される^{*2}。

重い電子とは、一言で言うと、Fermi 液体論に従うエネルギースケールの小さい準粒子のことである。ここで、小さいエネルギーとは1~100K のオーダーであり、これは金属中の電子ガスの Fermi エネルギー $\epsilon_F = 10^4 \sim 10^5$ K に比べてはるかに小さい。このような小さいエネルギースケールが現れる起源は、磁性不純物における近藤効果によって理解される。近藤効果とは、高温の自由な局在スピンと低温の局所的な Fermi 液体の間の移り変わりを意味する。そしてその特徴的エネルギーは相互作用 U が大きいほど小さくなる。

上記のように、重い電子状態の出現には近藤効果が本質的である。本稿ではまず、重い電子の理解に不可欠である近藤効果を解説し、その後で、周期系の重い電子状態へと進む。近藤効果や Fermi 液体論については、教科書が数多く出版されているので^{*3}、適宜それらの参考文献を引用し、全てを詳しく記述することはしない。一方で近年、数値計算手法が急速に発展し、多体模型の物理量の計算が可能になってきた。そこで本稿では、数値計算等による具体的な結果を見ることにより、感覚をつかむことができるように心がけた。具体的なイメージがあれば、教科書の行間を埋める見通しも良くなると思う。

本稿は以下のように構成される。まず、§2 で重い電子系の模型を導入する。§3 では、多体系の解析に不可欠な Green 関数を導入し、Green 関数を用いた微視的な Fermi 液体論を紹介する。また、§2 の各模型に対する Green 関数を具体的に求める。そして、§4 で近藤効果、§5 で RKKY 相互作用の解説をする。その後で周期系に移るが、その準備として、§6 で動的平均場理論の解説をする。§7 で、動的平均場理論による数値結果を交えながら、重い電子系の特徴を見ていく。

2 重い電子系の模型

希土類化合物の物性を担う4*f* 軌道の波動関数は、閉殻構造を成す5*s* 軌道や5*p* 軌道よりも内側に分布するため、4*f* 電子は結晶中においても局在性を強く持つ。実際、多くの希土類化合物では高温で帯磁率が Curie 則に従い、その磁気モーメントの大きさは4*f* 電子の結晶場状態によって説明できる。そこで理論の出発点としては、まず4*f* 電子の運動エネルギーは無視し、4*f* 電子は伝導電子と混成 (hybridization,

^{*1} E-mail: otsuki@cmpt.phys.tohoku.ac.jp

^{*2} 計算が簡単な理論ほどその背景にある物理を理解することが難しいが、Fermi 液体論はその代表例である。

^{*3} 近藤効果と重い電子に関する教科書として文献 [1-11] を、Fermi 液体論に関する教科書として [3, 11-13] を挙げる。

mixing) することにより結晶中を伝播すると考える。局在性の強い $4f$ 電子はクーロン斥力の影響を強く受ける。以上の状況を記述する模型は周期 Anderson 模型である。この節ではまず、金属中に希土類元素が 1 つ存在する場合を記述する不純物 Anderson 模型を導入する。 $4f$ 電子を局在スピンとして扱う近藤模型は、Anderson 模型の強相関極限における有効模型として導かれる。

2.1 不純物模型

磁性不純物の軌道は N 重に縮退しているとする。希土類ではスピン・軌道相互作用が強いために、スピンと軌道が結合した全角運動量 J を軌道と呼ぶことにする。このとき縮退度 N は $N = 2J + 1$ で与えられ、 Ce^{3+} の $4f^1$ 状態では $j = 5/2$ の 6 重縮退である。また、結晶場分裂がある場合にはエネルギー準位は分裂する。ただし、Ce 化合物では角運動量が半整数であるために、時間反転対称性に起因する Kramers 縮退は常に残る。以降、軌道の添え字を α と表すことにする。スピン自由度のみを考える場合には σ と表す。

磁性不純物の原子軌道にある電子は伝導電子と混成し、結晶中を伝播する。局在電子が混成するのは、伝導電子を不純物サイトまわりで球面波に展開したときに、同じ対称性を持つものに制限される。球面波展開した伝導電子の中で、局在電子と混成するもののみを残し、ハミルトニアン¹の運動エネルギー項を

$$\mathcal{H}_c = \sum_{k\alpha} \epsilon_k c_{k\alpha}^\dagger c_{k\alpha} \quad (1)$$

と書く。ここで、 ϵ_k は伝導電子のエネルギー分散を表し、 $c_{k\alpha}^\dagger$ と $c_{k\alpha}$ は α の対称性を持つ伝導電子の生成・消滅演算子である。なお、断りのない限り、大正準集団を考えエネルギーは化学ポテンシャルから測るものとする。

希土類不純物の $4f$ 電子と伝導電子との間の混成効果と局在電子間の強い斥力を取り入れた模型は Anderson 模型と呼ばれる [14] :

$$\mathcal{H}_A = \mathcal{H}_c + \sum_{\alpha} \epsilon_f n_{\alpha}^f + \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{k\alpha} (V_k f_{\alpha}^\dagger c_{k\alpha} + \text{h.c.}) + \frac{U}{2} \sum_{\alpha \neq \alpha'} n_{\alpha}^f n_{\alpha'}^f \quad (2)$$

ここで、 $f_{\alpha}^\dagger, f_{\alpha}$ は f 電子の生成・消滅演算子、 $n_{\alpha}^f = f_{\alpha}^\dagger f_{\alpha}$ は粒子数演算子である。 ϵ_f は $4f$ 準位のエネルギーであり負の値をとる。第 3 項は f 電子と伝導電子の混成を表し、 N_0 は格子の数、h.c. はエルミート共役の略である。最後の項は f 電子間のクーロン斥力を表す。

Anderson 模型は近藤効果や価数揺動を記述する基本的な模型である。近藤効果は f 電子のスピン (あるいは軌道) に起因する現象であり、価数揺動は電荷の自由度に関連する。以下で、Anderson 模型から f 電子の電荷の自由度を消去することにより、伝導電子と局在モーメントとの相互作用を記述する有効ハミルトニアンを導く。極限の取り方により、2 つの異なる模型が導かれる (図 1)。

ハミルトニアンを $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ と表し \mathcal{H}_1 を摂動として扱うとき、2 次摂動の有効ハミルトニアン \mathcal{H}_{eff} は以下の表式により求められる [8, 9] :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \mathcal{P} \mathcal{H}_1 \frac{Q}{E_0 - \mathcal{H}_0} \mathcal{H}_1 \mathcal{P} \quad (3)$$

ここで、 E_0 は無摂動ハミルトニアン \mathcal{H}_0 の平衡状態における全エネルギーである。 \mathcal{P} はその平衡状態への射影演算子であり、 $Q = 1 - \mathcal{P}$ は補空間への射影演算子である。

まず $U = \infty$ とし、 f^2 以上の状態を考えないことにする。実際、多くの Ce 化合物では $f^1 \rightarrow f^0$ の励起エネルギーの方が $f^1 \rightarrow f^2$ のそれよりも小さい。なお、原子数が大きくなるにつれて (f 電子数が多く

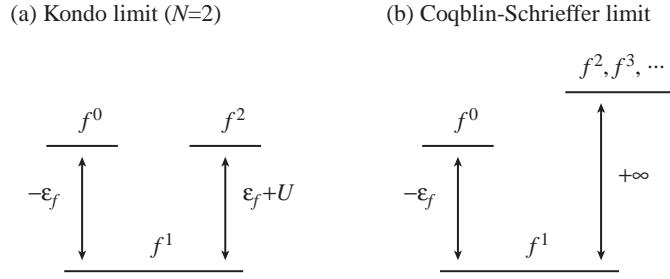


図1 Anderson 模型の2つの局在極限の概念図。(a) 近藤極限と (b) Coqblin-Schrieffer 極限。

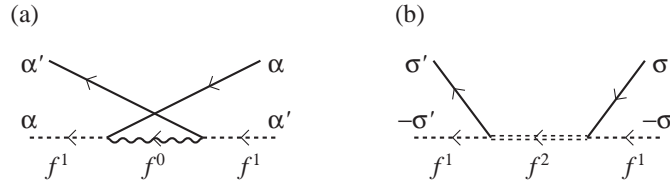


図2 混成の2次の過程：(a) f^0 中間状態と (b) f^2 中間状態。実線は伝導電子、波線は f^0 状態、破線は f^1 状態、二重破線は f^2 状態を表す。

なるにつれて、 f^{n-1} よりも f^{n+1} への励起エネルギーの方が下がる傾向がある [15]。混成 V に関する2次の過程の内、図2(a)で表される f^0 を中間状態とした過程のみ残し、 f レベルが深い極限を取る。すなわち、 $J = -V^2/\epsilon_f$ を固定して、 $V \rightarrow \infty$, $\epsilon_f \rightarrow -\infty$ の極限を取ると、有効ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}_{\text{CS}} = \mathcal{H}_c + J \sum_{\alpha\alpha'} f_{\alpha}^{\dagger} f_{\alpha'} c_{\alpha'}^{\dagger} c_{\alpha} \quad (4)$$

が導かれる [16]。ここで、 $c_{\alpha} = N_0^{-1/2} \sum_k c_{k\alpha}$ は不純物サイトにおける伝導電子の演算子である。これは Coqblin-Schrieffer (CS) 模型と呼ばれ、局在モーメントと伝導電子の間の反強磁性的な交換相互作用を表す。中間状態の $4f^0$ 状態が等方的であるために、相互作用は $SU(N)$ 対称性を持つのが特徴である。中間状態として $4f^2$ 状態を考慮に入れた場合、中間状態の異方性のために相互作用は複雑になる。なお、ハミルトニアン (4) は Schrieffer-Wolff 変換と呼ばれる正準変換によって導くこともできる [17]。

f 電子がスピン自由度のみを持つとした場合 ($N=2$) には、 $4f^2$ 状態が $4f^0$ 状態と同様に等方的であるため、図2(b)で表される二重占有状態を中間状態とする過程を考慮に入れることにより、対称性の高い相互作用が得られる。ここでは対称の条件 $U = -2\epsilon_f$ に限って考える。 $J = 4V^2/U$ を一定に保って、局在極限 $V \rightarrow \infty$, $\epsilon_f \rightarrow -\infty$ を取ると

$$\mathcal{H}_{\text{K}} = \mathcal{H}_c + JS \cdot \sigma_c \quad (5)$$

が得られる*4。ここで、 S は局在スピンを表し、 $\sigma_c = \sum_{\sigma\sigma'} c_{\sigma}^{\dagger} \sigma_{\sigma\sigma'} c_{\sigma'}$ は原点における伝導電子の Pauli 演算子である。この模型は $s-d$ 模型あるいは近藤模型と呼ばれる。この相互作用は粒子と正孔の入れ替えについて対称である。したがって、伝導電子の状態密度が粒子・正孔対称であれば、近藤模型の一粒子スペクトルもその対称性を持つ。近藤模型の交換相互作用は CS 模型の相互作用と

$$\sum_{\sigma\sigma'} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma'} c_{\sigma'}^{\dagger} c_{\sigma} = \mathbf{S} \cdot \sigma_c + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} \quad (6)$$

*4 近藤模型は伝導電子のスピン演算子 $s_c = \sigma_c/2$ を用いて $JS \cdot s_c$ と定義されることが多いが、本稿では CS 模型との対応から式 (5) のように定義する。 $JS \cdot s_c$ の定義にするには J を $J/2$ で置き換えればよい。

で結ばれる。この式は f 電子数が恒等的に 1 であるという条件 $\sum_{\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} = 1$ を使うことにより示せる。右辺第 2 項はポテンシャル散乱を表す。 $N > 2$ のとき ($S > 1/2$ のとき) は、このような対応はないことに注意する。

2.2 格子模型

ここまでは、伝導電子中の 1 つの磁性不純物について考えてきた。これらの不純物模型は、 $4f$ 電子を周期的に配置することにより、そのまま格子模型に拡張できる。ただし、軌道縮退のある模型を格子に拡張するには注意が必要である。すなわち、添え字 α であらわされる伝導電子の軌道は、不純物サイト周りの球面波で構成されるので、系全体の固有状態ではない。したがって、異なるサイトへ移ったときに保存しない。この場合、 f 電子の原子波動関数を考慮に入れて混成の行列要素を評価する必要がある。一方、スピン自由度のみを考える場合は、スピン量子数 σ が保存するので上記のような注意は必要ない。

ここでは簡単のために、量子数 α が系全体で保存するとした場合の格子模型を書き下す。Anderson 模型 (2) において、 $4f$ 電子を周期的に並べた模型は

$$\mathcal{H}_{\text{AL}} = \mathcal{H}_{\text{c}} + \epsilon_f \sum_{i\alpha} n_{i\alpha}^f + \sum_{\mathbf{k}\alpha} (V_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\alpha} + \text{h.c.}) + \frac{U}{2} \sum_{i,\alpha \neq \alpha'} n_{i\alpha}^f n_{i\alpha'}^f \quad (7)$$

である。これは Anderson 格子模型あるいは周期 Anderson 模型と呼ばれる。同様に、CS 模型 (4) と近藤模型 (5) は、それぞれ CS 格子模型と近藤格子模型に拡張される：

$$\mathcal{H}_{\text{CSL}} = \mathcal{H}_{\text{c}} + J \sum_{i\alpha\alpha'} f_{i\alpha}^{\dagger} f_{i\alpha'} c_{i\alpha'}^{\dagger} c_{i\alpha} \quad (8)$$

$$\mathcal{H}_{\text{KL}} = \mathcal{H}_{\text{c}} + J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_i^{\text{c}} \quad (9)$$

不純物模型で説明したように、近藤模型の交換相互作用は CS 相互作用とポテンシャル散乱に分けることができる。ところが、全てのサイトにポテンシャルがあれば、それは化学ポテンシャルのシフトとみなすことができる。したがって、近藤格子模型 (9) は

$$\mathcal{H}_{\text{KL}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} + v) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + J \sum_{i\sigma\sigma'} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma'} c_{i\sigma'}^{\dagger} c_{i\sigma} \quad (10)$$

と書くこともできる。ここで、 $v = -J/2$ である。正準集団を考える場合、粒子数を一定に保つように化学ポテンシャルが調整されるので、 $N = 2$ では近藤格子と CS 格子は本質的に同じ模型である。

3 Green 関数

多体系を扱う上で Green 関数は必須である。多体物理で使われる Green 関数は、解析学で線型微分方程式を解く際に出てくる Green 関数の拡張になっている。すなわち、Green 関数を求めるということは、多体の Schrödinger 方程式を解くことと等価である。Green 関数を用いることにより、摂動論を系統的に、且つ直感的に展開することができる。

この節ではまず、1 体問題において Schrödinger 方程式を解くことと Green 関数を求めることが等しいことを示し、Green 関数の感覚をつかむ。その後で、多体系の Green 関数を導入し、それを用いた微視的な Fermi 液体論へと進む。さらに、具体例として、前節で導入した不純物及び周期模型の Green 関数を導出する。

3.1 1体問題における Green 関数

2体相互作用のない場合、1体問題の固有エネルギーと固有状態が全て分かれば、Fermi 分布関数に従って粒子を詰めていくことにより任意の温度における多体状態を構成することができる。そこで、目標は1体の Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}_0|k\rangle = \epsilon_k|k\rangle \quad (11)$$

を解くことである。ここで、系に周期性があるとし、固有状態を波数 k で表した。ハミルトニアン \mathcal{H}_0 から、Green 関数演算子 $\hat{G}_0(z)$ を

$$\hat{G}_0(z) = (z - \mathcal{H}_0)^{-1} \quad (12)$$

で定義する。ここで、 z はエネルギーの次元を持つ量で、任意の複素数とする。固有状態 $|k\rangle$ で行列要素を取ると

$$G_0(\mathbf{k}, z) \equiv \langle \mathbf{k} | \hat{G}_0(z) | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{z - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (13)$$

となる。これが、自由粒子の Green 関数である。

Green 関数の物理的意味を考えよう。 $z = \omega + i\delta \equiv \omega^+$ (δ は正の微小量) として虚部をとると

$$\rho_0(\mathbf{k}, \omega) \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_0(\mathbf{k}, \omega^+) = \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (14)$$

が得られる。ここで、 $1/(\omega - \epsilon + i\delta) = P/(\omega - \epsilon) - i\pi\delta(\omega - \epsilon)$ の関係を使った。 P は主値を取ることを意味する。式 (14) より、 $z = \omega^+$ とした Green 関数の虚部は固有エネルギーにデルタ関数型のピークを持つスペクトルを表すということが分かる。式 (14) で波数に関する和を取れば状態密度になる。次に、任意の基底 $|\alpha\rangle$ で Green 関数の行列要素を書き下してみる。すると、

$$G_0(\alpha\alpha', z) \equiv \langle \alpha | \hat{G}_0(z) | \alpha' \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle \alpha | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \alpha' \rangle}{z - \epsilon_{\mathbf{k}}} \quad (15)$$

対角成分の虚部を取り、スペクトルを求めると

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_0(\alpha\alpha, \omega^+) = \sum_{\mathbf{k}} |\langle \alpha | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (16)$$

が得られる。スペクトルのピークの位置が固有エネルギーを、強度が固有状態 $|k\rangle$ と任意の状態 $|\alpha\rangle$ との重なりを与えることが分かる。したがって、1体問題において Schrödinger 方程式を解くことと Green 関数を求めることは同じことである。

3.2 Green 関数と Fermi 液体論

多体相互作用がある場合には、以上のような1体状態による記述はできない。しかし、1体問題の極限で上記の Green 関数と一致するように、多粒子系の熱平衡状態を記述する Green 関数を定義することは可能である。このとき、多体効果は自己エネルギー Σ として取り込まれる：

$$G(\mathbf{k}, z) = \frac{1}{z - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, z)} \quad (17)$$

1 体問題の Green 関数と同様に、多体の Green 関数の虚部も一粒子励起スペクトルを表す。Green 関数はスペクトルを用いて、Kramers-Kronig の関係式に相当する式

$$G(\mathbf{k}, z) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\rho(\mathbf{k}, \omega)}{z - \omega}, \quad \rho(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega^+) \quad (18)$$

によって表すこともできる。これをスペクトル表示あるいは Lehmann 表示と呼ぶ。

自己エネルギーの実部はエネルギーのシフトを、虚部は励起状態の寿命の逆数を表し、 $\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega^+) \leq 0$ である。寿命が有限になると、一粒子励起スペクトルは幅を持つ。励起状態の寿命が十分長いとき、すなわち $-\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega^+) \sim 0$ のとき、励起状態を準粒子として記述することが可能となる。自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, z)$ が求めれば、多体の Schrödinger 方程式が厳密に解けたことになるが、一般には自己エネルギーを正確に求めることはできない。多体相互作用が小さい領域では、Feynman 図形を用いた摂動計算により自己エネルギーを見積もるのが一般的である。詳細は文献 [18–20] を参照されたい。

クーロン相互作用のある電子気体において、Luttinger によって証明されたいくつかの性質 [21] をまとめる。これらの性質は Landau の Fermi 液体論の微視的な基礎付けになるものである。

(i) 多体相互作用が存在しても $T = 0$ で運動量分布関数に不連続が存在し、従って Fermi 面が定義できる。その Fermi 面が囲む体積は粒子数で決まり、多体効果の影響を受けない。これは Luttinger 総和則あるいは Luttinger の定理と呼ばれる。

(ii) 自己エネルギーの虚部は $T = 0$ で 0 になる。また、 ω と T に対して、 $-\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega^+) \sim \omega^2, T^2$ の依存性を持つ。これは摂動展開の任意の次数において成り立つことが証明されている。このように低エネルギーの一粒子励起は十分長い寿命を持ち、したがって、準粒子による記述が可能となる。この性質を使うと、低温・低エネルギーにおいて自己エネルギーは以下のように展開できる：

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega^+) = \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, 0) + \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} \omega + O(\omega^2) + O(T^2) \quad (19)$$

なお、重い電子系では ω 依存性が重要であるので、 ω でのみ展開した。この表式を (17) 式に代入すると、Green 関数は

$$G(\mathbf{k}, \omega^+) = \frac{a_{\mathbf{k}}}{\omega + i\delta - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}} + G_{\text{inc}}(\mathbf{k}, \omega^+),$$

$$a_{\mathbf{k}} = \left[1 - \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} \right]^{-1}, \quad \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}}[\epsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)] \quad (20)$$

となる。 $a_{\mathbf{k}}$ は繰り込み因子 (renormalization factor) あるいは準粒子重み (quasi-particle weight) と呼ばれる^{*5}。 $G_{\text{inc}}(\mathbf{k}, \omega^+)$ はインコヒーレント部分と呼ばれ、第 1 項に含まれない部分を表す。Fermi エネルギー近傍の自己エネルギーの概形を図 3(a) に示す。虚部は $-\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega^+) \sim \omega^2$ のように ω に依存し、また、実部と虚部は式 (18) と同様の関係で結びついているので、実部は負の傾きを持った関数になる。したがって、 $0 < a_{\mathbf{k}} < 1$ である。虚部の ω^2 の係数が大きいほど、すなわち準粒子として記述される部分が少ないほど実部の傾きは急になり、その結果 $a_{\mathbf{k}} \ll 1$ となる。

(iii) 低温比熱は以下のように与えられる：

$$C = \gamma T, \quad \gamma = \frac{2\pi^2}{3} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{-1} \rho(\mathbf{k}, 0) \equiv \frac{2\pi^2}{3} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\rho}(\mathbf{k}, 0) \quad (21)$$

^{*5} 繰り込み因子は $z_{\mathbf{k}}$ と書かれることが多いが、本稿では Green 関数の引数と混同しないよう $a_{\mathbf{k}}$ と表す。

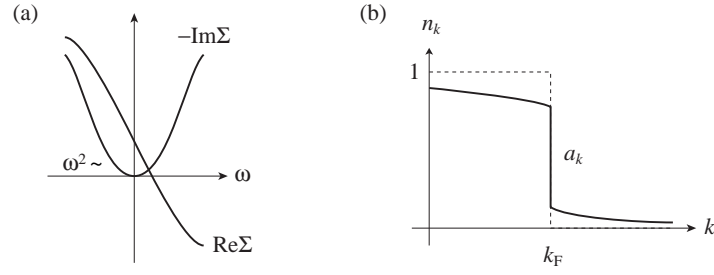


図3 Fermi エネルギー近傍の (a) 自己エネルギー $\Sigma(k, \omega^+)$ の概形と (b) 分布関数 n_k の概形。

自由粒子による比熱の表式と比較すると、相互作用の影響によって係数 γ が a_k^{-1} によって増強されることが分かる。最後の表式は、Landau の Fermi 液体論に従い、比熱が準粒子の状態密度 $\tilde{\rho}$ によって与えられるとした。この $\tilde{\rho}$ を与える Green 関数は、式 (20) のコヒーレント部分から分子の a_k を取り除いた

$$\tilde{G}(k, \omega^+) = \frac{1}{\omega + i\delta - \tilde{\epsilon}_k} \quad (22)$$

である。これが準粒子の Green 関数である。比熱以外の低温・低エネルギーの物理量は、弱く相互作用する準粒子によって記述される。Landau 理論において準粒子間の相互作用が弱いということは、微視的には準粒子間の相互作用を記述するバーテックス部分に a_k^2 がかかるということから示される [18]。

最後に分布関数のとびの大きさを計算しよう。Fermi エネルギー近傍は式 (20) の第 1 項で記述できる。これは相互作用のない Green 関数に因子 a_k をかけたものなので、分布は Fermi 分布関数に a_k がかったものになる。したがって、図 3(b) に示すように、相互作用があるときには Fermi 面における分布のとびの大きさは 1 より小さくなる。重い電子では $a_k \ll 1$ であるので、重い電子系の Fermi 面は分布関数の小さいとびで特徴付けられることが分かる。ただし、式 (22) で定義される準粒子の分布関数は Fermi 分布関数で与えられ、とびは 1 であることに注意する。

3.3 不純物 Anderson 模型の Green 関数

具体的に Anderson 模型 (2) の Green 関数を求める。常磁性状態を考えスピンの添え字は省略し、基底として、 $|k\rangle, \dots, |k'\rangle, f^\dagger|0\rangle$ を用いる。ハミルトニアン (2) で、 f 電子間のクーロン相互作用以外の項を \mathcal{H}_0 とする。 U の効果は $\epsilon_f \rightarrow \epsilon_f + \Sigma(z)$ として取り込むことができる。Green 関数の定義式 (12) から行列要素を書き下すと

$$\hat{G}(z) = \begin{pmatrix} z - \epsilon_k & & -V_k^* \\ & \ddots & \vdots \\ & & z - \epsilon_{k'} & -V_{k'}^* \\ -V_k & \cdots & -V_{k'} & z - \epsilon_f - \Sigma(z) \end{pmatrix}^{-1} \quad (23)$$

となる。逆行列を計算すると、 f 電子の Green 関数は

$$G_f(z) \equiv \langle f | \hat{G}(z) | f \rangle = \left[z - \epsilon_f - \Sigma(z) - \frac{1}{N_0} \sum_k \frac{|V_k|^2}{z - \epsilon_k} \right]^{-1} \quad (24)$$

と求まる。それ以外の成分は、 $G_f(z)$ を使って

$$\langle k | \hat{G}(z) | k' \rangle = g_c(\mathbf{k}, z) \delta_{\mathbf{k}k'} + g_c(\mathbf{k}, z) V_{\mathbf{k}}^* G_f(z) V_{\mathbf{k}'} g_c(\mathbf{k}', z) \quad (25)$$

$$\langle k | \hat{G}(z) | f \rangle = g_c(\mathbf{k}, z) V_{\mathbf{k}}^* G_f(z) \quad (26)$$

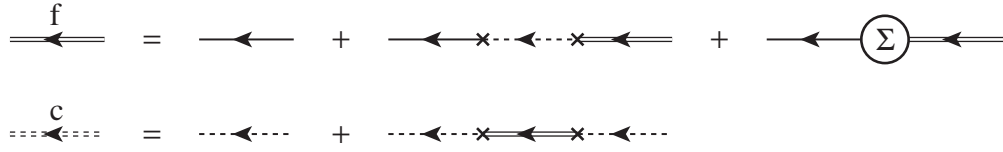


図4 Anderson 模型の Green 関数を表すダイアグラム。実線が f 電子、点線が伝導電子を表し、それぞれ一重線が裸の (bare) Green 関数、二重線が緑り込まれた (dressed) Green 関数を表す。

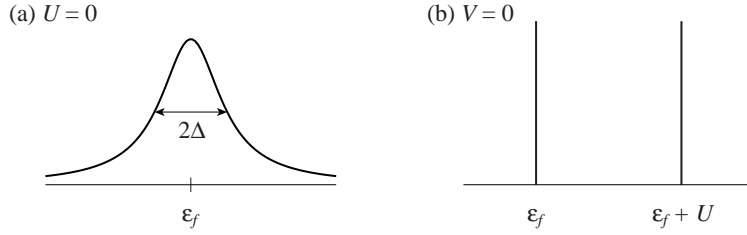


図5 不純物 Anderson 模型の f 電子状態密度の2つの極限：(a) $U = 0$ と (b) $V = 0$ 。

と表される。ここで、 $g_c(\mathbf{k}, z) = (z - \epsilon_k)^{-1}$ は自由な伝導電子の Green 関数である。これらの Green 関数は図4のように表現することができる。

ここで求めた Green 関数を使って、 f 電子状態に対する混成の影響を考えよう。簡単のため $V_{\mathbf{k}} = V$ 、伝導電子の状態密度 $\rho_c(\omega) = N_0^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \epsilon_k)$ を一定値 $\rho = 1/2D$ とし、バンド幅無限大の極限 $D \rightarrow \infty$ を取る。式 (24) で $z = \omega^+$ とすると、混成による項は

$$\frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}}|^2}{\omega + i\delta - \epsilon_k} = -i\pi V^2 \rho \equiv -i\Delta \quad (27)$$

と表せる。これを式 (24) に代入すると、Green 関数は

$$G_f(\omega^+) = \frac{1}{\omega - \epsilon_f - \Sigma(\omega^+) + i\Delta} \quad (28)$$

となる。この Green 関数を使うと、 $U = 0$ のときの f 電子の状態密度は、 $\Sigma(\omega^+) = 0$ において

$$\rho_f^{(0)}(\omega) \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_f^{(0)}(\omega^+) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\omega - \epsilon_f)^2 + \Delta^2} \quad (29)$$

と求まる。伝導電子との混成によって f レベルが広がり、幅 Δ の Lorentz 型になる (図 5(a))。これは、混成により原子状態が固有状態ではなくなり、寿命が有限になったためと解釈することができる。

次に逆の極限 $V = 0$ を考えよう。この極限は原子極限と呼ばれる。 $V = 0$ では f 電子と伝導電子が分離するので、ハミルトニアンを対角化することにより、 f 電子 Green 関数を求めることができる [5]。結果だけ示すと、原子極限における熱平衡状態の Green 関数は

$$G_{f\sigma}^{(\text{atom})}(z) = \frac{1 - \langle n_{-\sigma}^f \rangle}{z - \epsilon_f} + \frac{\langle n_{-\sigma}^f \rangle}{z - (\epsilon_f + U)} \quad (30)$$

となる。ここで、 $\langle n_{-\sigma}^f \rangle$ はスピン $-\sigma$ の平均占有数である。分母の ϵ_f と $\epsilon_f + U$ は原子軌道に電子を追加するために必要なエネルギーを表す。スピン $-\sigma$ の状態が占有されているかいないかによって、 U だけエネルギーが異なる。したがって、状態密度は2つピークを持つ構造になる (図 5(b))。

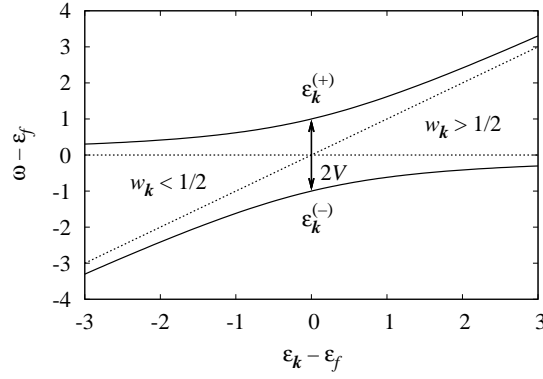


図6 $U = 0$ の周期 Anderson 模型の固有値 ($V = 1$)

3.4 周期 Anderson 模型の Green 関数

次に、周期 Anderson 模型 (7) の Green 関数を求める。周期系では波数 k が良い量子数となるので、1 つの波数について考えれば十分である。不純物系と同様に、相互作用の効果は自己エネルギー $\Sigma(k, z)$ として取り入れる。波数 k を持つ伝導電子を $|c\rangle$ 、 f 電子状態を $|f\rangle$ で表し、式 (12) の行列要素を書き下すと

$$\hat{G}(k, z) = \begin{pmatrix} z - \epsilon_k & -V_k^* \\ -V_k & z - \epsilon_f - \Sigma(k, z) \end{pmatrix}^{-1} \quad (31)$$

したがって、Green 関数の対角成分は以下ようになる：

$$G_f(k, z) \equiv \langle f | \hat{G}(k, z) | f \rangle = \left[z - \epsilon_f - \Sigma(k, z) - \frac{|V_k|^2}{z - \epsilon_k} \right]^{-1},$$

$$G_c(k, z) \equiv \langle c | \hat{G}(k, z) | c \rangle = \left[z - \epsilon_k - \frac{|V_k|^2}{z - \epsilon_f - \Sigma(k, z)} \right]^{-1} \quad (32)$$

これが周期 Anderson 模型の Green 関数である。これらの Green 関数は図 4 で全ての線と自己エネルギーが波数 k を持つダイアグラムで表される。

$U = 0$ のときは、 $\Sigma(k, z) = 0$ なので、Green 関数は

$$G_f^{(0)}(k, z) = \frac{1 - w_k}{z - \epsilon_k^{(+)}} + \frac{w_k}{z - \epsilon_k^{(-)}}, \quad G_c^{(0)}(k, z) = \frac{w_k}{z - \epsilon_k^{(+)}} + \frac{1 - w_k}{z - \epsilon_k^{(-)}} \quad (33)$$

と表せる。ここで、

$$\epsilon_k^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left[(\epsilon_k + \epsilon_f) \pm \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_f)^2 + 4|V_k|^2} \right], \quad w_k = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\epsilon_k - \epsilon_f}{\sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_f)^2 + 4|V_k|^2}} \right] \quad (34)$$

である。 $\epsilon_k^{(\pm)}$ は $U = 0$ のハミルトニアン固有値で図 6 のようになる。ハミルトニアンの非対角項によって混成バンドが形成される。 $\epsilon_k > \epsilon_f$ のとき $w_k > 1/2$ 、 $\epsilon_k < \epsilon_f$ のとき $w_k < 1/2$ であるので、式 (33) より f 準位近傍は f 成分が大きく、 f 準位から離れたところは伝導電子成分が大きいことが分かる。

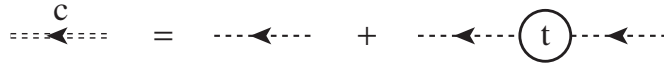


図7 近藤模型の Green 関数を表すダイアグラム。

3.5 近藤模型の Green 関数と T 行列

近藤模型では f 電子の電荷の自由度が消去されているため、 f 電子に対してフェルミオンの Green 関数を定義することはできない。伝導電子のみ Green 関数を定義することができ、局在スピンによる散乱の情報は不純物 T 行列 $t(z)$ に含まれる。不純物との相互作用の空間的広がりがないとするとき、 $t(z)$ は

$$\bar{G}_c(z) = \bar{g}_c(z) + \bar{g}_c(z)t(z)\bar{g}_c(z) \quad (35)$$

で定義される。ここで、 $\bar{G}_c(z) = N_0^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k} | \hat{G}(z) | \mathbf{k}' \rangle$, $\bar{g}_c(z) = N_0^{-1} \sum_{\mathbf{k}} g_c(\mathbf{k}, z)$ である。この式は図7のように表される。Anderson 模型の場合、式(25)より T 行列は $t(z) = V^2 G_f(z)$ で与えられる。近藤極限では $V^2 \rightarrow \infty$, $G_f(z) \rightarrow 0$ となり $t(z)$ は有限に保たれる。近藤模型・CS 模型における T 行列の具体的な表式は、伝導電子 Green 関数の運動方程式から導出できる [22]。

また、本来の T 行列の役割とは異なるが、格子系においても同様に T 行列を定義することができる：

$$G_c(\mathbf{k}, z) = g_c(\mathbf{k}, z) + g_c(\mathbf{k}, z)t(\mathbf{k}, z)g_c(\mathbf{k}, z) \quad (36)$$

この場合の T 行列は自己エネルギーと $t^{-1} = \Sigma^{-1} - g_c$ の関係にある。Anderson 格子模型では $t(\mathbf{k}, z) = |V_{\mathbf{k}}|^2 G_f(\mathbf{k}, z)$ の対応がある。さらに、 T 行列の概念は二粒子 Green 関数に対して拡張することもできる。この二体の T 行列は局在スピンのスピン相関関数を記述する上で重要な役割をする [23]。

4 局在モーメントと近藤効果

近藤効果は金属中の磁性不純物による抵抗極小現象を説明する理論として発表された [24]。その理論は伝導電子と局在スピン間の交換相互作用 J に関する 2 次摂動に、低温で発散する項が含まれていることを示していた。その後の理論研究により、この発散は高温では自由な局在スピンが低温で伝導電子とスピン-重項を形成するために起こるということが明らかになった。そして、低温・低エネルギーの性質は局所的な Fermi 液体論によって記述される。近藤効果という言葉は、高温の局在スピンから低温の局所 Fermi 液体への移り変わりを含めた磁性不純物の物理全体を指して使われる。

この節では、抵抗極小の近藤理論、近藤効果の基底状態、そして低温における磁性不純物の性質を記述する局所 Fermi 液体論を解説する。近藤効果に関しては日本語の教科書も数多く出版されているので、足りない部分はそちらを参考にされたい。^{*6}

4.1 摂動論とスケール理論

$4f$ 電子間のクーロン斥力が大きくなると、2 重占有状態のエネルギーは高くなり、 $4f$ 電子の電荷の揺らぎは抑えられる。そこで、強相関領域での有効模型である近藤模型 (5) を用いて、伝導電子と局在スピ

^{*6} 全体像をつかむのに文献 [3] を、本格的な勉強には個人的には芳田磁性 [1] を薦める。その他、厳密解と数値繰り込み群は文献 [2,5] が、 $1/N$ 展開は文献 [5] が詳しい。

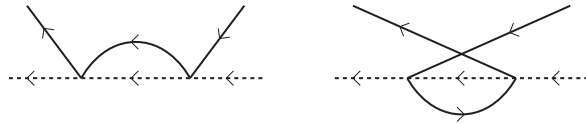


図 8 2 次摂動に寄与する図形。実線は伝導電子、破線が局在スピンを表す。

ンとの交換相互作用の影響を考える。

不純物による電気抵抗を求めるには、不純物散乱の T 行列を計算すればよい [1]。 T 行列の 1 次は Born 項で、局在スピンの大きさに比例する。この項は温度には依存せず、残留抵抗を与えるのみである。 J の 2 次には図 8 で表される 2 つの寄与がある。計算の詳細は文献 [1, 3, 5] 等に譲るが、これらの項は低温で $-\ln T$ に比例し発散する [24]。この発散は演算子の非可換性 $[S_+, S_-] \neq 0$ のために現れる効果で、量子的なスピンの自由度に起因する。また、分布関数を含む積分に起因することからも、多体効果によるものであることが分かる。具体的には、分布関数に不連続があるために無限小のエネルギーで電子・正孔対が生成できることによる。その意味で Fermi 面効果と呼ばれることもある [2]。このように、 T 行列の 2 次の寄与まで考慮に入れると、電気抵抗が $T = 0$ に向かって対数発散するという結果が得られる。

Abrikosov により摂動の高次の項を取り込む計算が行われ、全ての次数において最強発散項を取り込む近似では

$$T_K = D \exp[-1/(2J\rho)] \quad (37)$$

の温度で抵抗が発散することが明らかになった [25]。ここで、 $\rho = 1/2D$ は伝導電子の状態密度、 D はバンドカットオフである。 T_K は近藤温度と呼ばれる*7。

ここで現れた近藤温度は、Anderson のスケーリング理論、いわゆる poor man's scaling を使うと簡単な計算で導くことができる [26]*8。スケーリング理論では、バンド幅を縮めることにより失われる高エネルギーの散乱を結合定数に繰り込み、その有効的な結合定数の変化を調べる。そして、バンド幅を縮めることが温度を下げることに対応すると考え、結合定数が発散するバンド幅すなわち温度から近藤温度を導く。図 8 で表される 2 次の散乱過程を用いてスケーリング理論を適用すると、摂動の無限次まで取り込んだ結果 (37) と同じ近藤温度が得られる。スケーリング方程式の次数を上げて CS 模型 (4) に適用すると

$$T_K = D(NJ\rho)^{1/N} \exp[-1/(NJ\rho)] \quad (38)$$

となる [5]。近藤模型 (5) の場合 $N = 2$ である。局在モーメントの自由度によって結合定数が N 倍され、近藤温度が大きくなることが分かる。また、スケーリング方程式の次数を上げたことにより因子 $(NJ\rho)^{1/N}$ がかかり、 T_K は小さくなる。近藤温度の表式は、結晶場分裂がある場合にも導出されている [27]。また、Anderson 模型にスケーリングを適用し、価数揺動まで含めた議論もされている [28]。Anderson のスケーリングの考え方から Wilson の繰り込み群 [29] へと発展し、近藤模型の低温の性質が数値的に厳密に求められるようになったが、詳細は例えば文献 [1, 2, 5] を参照して欲しい。

4.2 基底状態

ここまで見てきたように、近藤模型の J に関する摂動は近藤温度 T_K 程度以下の温度で破綻する。摂動とは別の方法による計算では有限温度の発散は抑えられるが、絶対零度で異常が現れる [30, 31]。数値計

*7 近藤模型の交換相互作用を $JS \cdot s_c$ で定義した場合は $T_K = D \exp(-1/J\rho)$ であることに注意。

*8 Anderson のスケーリング理論も Landau の Fermi 液体論と同様、計算が簡単で理解が難しい理論のひとつである。

算により正確に扱えば異常は現れないが、この発散は近藤模型の $J = 0$ が本質的に特異であることを意味している。この系の基底状態は、自由電子の波動関数に摂動的に局在スピンとの結合を取り入れる計算によって明らかにされた [1, 32]。以下、この理論を紹介する。

縮退した等方的な Fermi 気体中に、ひとつの局在スピンが存在する状況を考える。このとき、Fermi 球の外にあるひとつの電子が局在スピンと結合すると考え、それによるエネルギーの変化を考える（これは超伝導の Cooper 問題 [33] と同じアイデアである）。具体的に波動関数

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \sum_k' \Gamma_k (c_{k\uparrow}^{\dagger} |\downarrow\rangle \pm c_{k\downarrow}^{\dagger} |\uparrow\rangle) \quad (39)$$

を考える。 $|\Psi_{+}\rangle$ はスピン三重項、 $|\Psi_{-}\rangle$ はスピン一重項に対応する。状態 $|\sigma\rangle$ は Fermi 球 + 局在スピン σ を表し、 $\sum_{k'}'$ は $|k| > k_F$ を満たす波数に関する和を取るものとする。この状態に近藤ハミルトニアン (5) を作用させると、電子・正孔対が生成されるため、波動関数 (39) は固有状態ではない。ここでは、相互作用は Fermi 球に影響しないとし、代わりに次のハミルトニアンを考える：

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \frac{J}{N_0} \sum_{kk'}' [(c_{k\uparrow}^{\dagger} c_{k'\uparrow} - c_{k\downarrow}^{\dagger} c_{k'\downarrow}) S_z + c_{k\uparrow}^{\dagger} c_{k'\downarrow} S_- + c_{k\downarrow}^{\dagger} c_{k'\uparrow} S_+] \quad (40)$$

相互作用項の波数 and を制限したために波動関数 $|\Psi_{\pm}\rangle$ は固有状態になる。実際、Schrödinger 方程式 $(\mathcal{H} - E)|\Psi_{\pm}\rangle = 0$ より、 $|\Psi_{\pm}\rangle$ に対応してそれぞれ

$$(\epsilon_k - \Delta E)\Gamma_k + \frac{J}{2N_0} \sum_{k'}' \Gamma_{k'} = 0 \quad (\text{三重項}) \quad (41)$$

$$(\epsilon_k - \Delta E)\Gamma_k - \frac{3J}{2N_0} \sum_{k'}' \Gamma_{k'} = 0 \quad (\text{一重項}) \quad (42)$$

が得られる。ここで、 $\Delta E = E - E_F$ は Fermi 球のエネルギー E_F からの変化を表す。これらの式から Γ_k を消去し、伝導電子の状態密度を一定値 ρ 、バンドカットオフを D として、波数積分を実行する。このとき、積分範囲は Fermi 球の外側であることに注意する。 $J < 0$ のときは、三重項束縛状態を作ることによりエネルギーが下がる。そのエネルギー変化は式 (41) より

$$\Delta E = -D \frac{1}{e^{-2/J\rho} - 1} \simeq -D e^{2/J\rho} \quad (43)$$

一方 $J > 0$ のときは、一重項波動関数 $|\Psi_{-}\rangle$ のとき束縛状態を作り、そのエネルギー変化は式 (42) より

$$\Delta E = -D \frac{1}{e^{2/3J\rho} - 1} \simeq -D e^{-2/3J\rho} \quad (44)$$

となる。以上のように、Fermi 球が変形しないという近似では、 J の符号に応じて、Fermi 球の外にある 1 つの電子が局在スピンと一重項あるいは三重項を形成することによりエネルギーが減少する。式 (43) と式 (44) の指数がそれぞれ $J/2$ と $-3J/2$ であり、 $JS \cdot \sigma$ の固有値そのものであることは、エネルギーの変化が 2 つのスピンの結合によるものであることによる。

以上の議論では交換相互作用は Fermi 球へ影響しないと計算をしたが、実際には電子・正孔対が無数に生成され、多数の電子がひとつの局在スピンと結合する。このような高次の効果を取り入れた計算 [1] によると、一重項状態のエネルギーの表式 (44) における指数は $-1/J\rho$ となり、スケーリングによる近藤温度の表式 (37) と一致する。したがって、スケーリングにより導かれた近藤温度は、局在スピンと伝導電子が多体の一重項を形成することによるエネルギー利得という物理的意味を持つ。一方、三重項状態のエネルギー利得は、高次摂動を考慮に入れると消える。このように一重項と三重項に違いが現れるのは、局在スピンとの結合が単に 2 つのスピンによる結合ではなく、多体の結合状態であるためである。

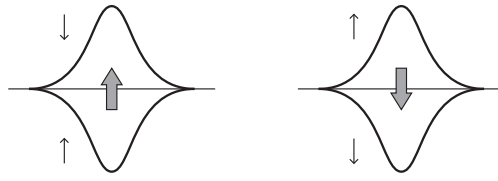


図9 近藤一重項状態における伝導電子の空間分布の概念図 [34]。大きい矢印は局在スピンを、実線は伝導電子の分布の平均からのずれを表す。

図9は近藤一重項状態における伝導電子の空間分布の概念図である [34]。伝導電子が局在スピンの周りで偏極することにより全体として局在スピンの大きさと逆向きに形成する。ただし、上向きスピンと下向きスピンを足した伝導電子の電荷分布は局在スピンの大きさによって変化しない。この分布の空間的広がりは T_K の逆数に比例し、 J が大きいほど広がりは小さくなる。 $J = \infty$ の極限では、伝導電子の空間的広がりはなくなり、近藤一重項は局在スピンの束縛された1つの電子による一重項状態とみなすことができる。

4.3 不純物模型の物理量

数値計算による物理量の結果を紹介する。計算手法については §6.2 を参考のこと。図10(a)は数値繰り込み群により得られた近藤模型(5)の熱力学量の温度変化である。エントロピー S は高温でスピン自由度の $\ln 2$ を持ち、 T_K 程度の温度以下で、伝導電子とスピン一重項を形成するためにそのエントロピーを失う。それに伴い、比熱 $C = -T(\partial S/\partial T)$ にピークが現れる。同様に、帯磁率 χ は高温では自由なスピンとして振舞うため Curie 則 $\chi = 1/4T$ に従うが、 $T < T_K$ ではスピン一重項状態になるので常磁性的になる。図では $T\chi$ をプロットしてあるため0に収束している。

図10(b)は T 行列の虚部 $-\text{Im}t(\omega^+)$ である。 T 行列の虚部は散乱強度を表し、伝導電子の寿命 τ と $1/\tau(\omega) = -2\text{Im}t(\omega^+)$ の関連がある [1]。低エネルギーのピークは近藤共鳴ピークあるいは Abrikosov-Suhl 共鳴ピークと呼ばれる。 $S = 1/2$ の近藤模型では電子・正孔対称性があるため、共鳴ピークが $\omega = 0$ に位置する。 $\omega = 0$ の値は、ユニタリティー極限(位相シフト $\pi/2$)に達し、散乱強度の取り得る最大値 $-\text{Im}t(\omega^+) = 1/\pi\rho$ となる。共鳴ピークの幅は結合定数 J が小さいほど小さくなる。また、 $N > 2$ では、共

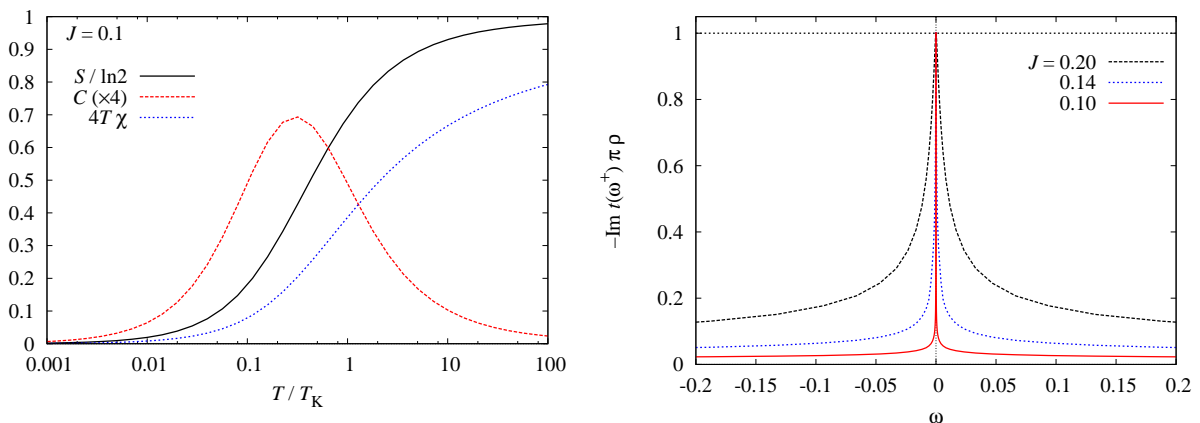


図10 近藤模型の (a) 熱力学量に対する局在スピンの寄与と (b) 不純物 T 行列 $-\text{Im}t(\omega^+)$ 。計算は数値繰り込み群 (§6.2) による。バンドカットオフを $D = 1$ とし、近藤温度は式 (38) で定義する。

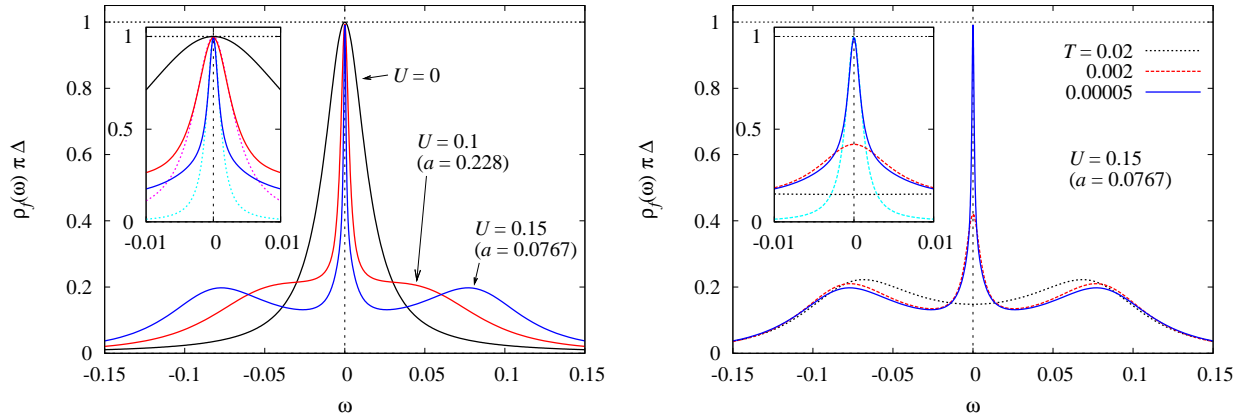


図 11 Anderson 模型の f 電子状態密度 $\rho_f(\omega)$ 。連続時間量子モンテカルル法 (§6.2) による計算。
 $D = 1, V^2 = 0.01, \epsilon_f = -U/2$ 。(a) 低温で U を変化 ($U = 0.1$ のとき $T = 0.0001, U = 0.15$ のとき $T = 0.00005$)、(b) $U = 0.15$ で T を変化。拡大図のピークは式 (48) の状態密度。

鳴ピークの中心は正の方向へずれる [5]。

近藤効果の物理量を Anderson 模型から見てみよう。Anderson 模型では T 行列は f 電子 Green 関数 G_f と $t = V^2 G_f$ の関係があるので、 G_f から不純物散乱の情報が得られる。図 11(a) は十分低温における f 電子状態密度で、 U の値を変化させている。対称の条件 $\epsilon_f = -U/2$ であるため、状態密度は $\omega = 0$ に関して対称である。 $U = 0$ の f 準位を表すピークは U が大きくなると細くなり、同時に ϵ_f と $\epsilon_f + U$ に幅の広いピークが現れる。 U の導入によって現れた 2 つのピークは図 5(b) の原子極限 $V = 0$ によって理解される。したがって、 U が大きいときの状態密度の構造は、 $U = 0$ と $V = 0$ の両方の性質を持っていると言える。低エネルギーの状態は $U = 0$ と連続的につながっており、遍歴的な性質を表す。一方、高エネルギーの状態は原子極限からつながっており、局在スピンの揺らぎを表している。図 10(b) の近藤模型の T 行列の共鳴ピークは、 $U = 0$ の Anderson 模型と関連していることが推測できる。

図 11(b) は f 電子状態密度の温度変化である。高温では $\omega = 0$ の共鳴ピークはなくなり、原子状態由来する構造のみが残る。これは高温では f 電子が局在的に振舞うためであり、図 10(a) において $T \gtrsim T_K$ で帯磁率が Curie 則に従うことと対応している。このように、磁気不純物としての f 電子は、近藤温度を境に高温では局在的性質を持ち、低温では $U = 0$ とつながった遍歴的な性質を持つ。

4.4 局所 Fermi 液体論

磁性不純物の現象論的な局所 Fermi 液体論は Nozières によって展開された [35]。式 (35) から分かるように、不純物散乱の情報は T 行列に含まれている。 T 行列の位相は伝導電子の位相シフト δ_σ を表す。Nozières は δ_σ を準粒子分布の関数として $\pi/2$ の周りで展開し、それにより、近藤効果の低温・低エネルギーの物理量を説明することに成功した。

一方、Anderson 模型から出発すれば、局所 Fermi 液体論は Green 関数を用いて微視的に議論することができる [1, 5, 11]。この場合、クーロン斥力による展開であるので、§3.2 の周期系の Fermi 液体論が、不純物系に対してもそのまま適用できる。周期系で成り立つ Luttinger の総和則に対応するものは、不純物系では Friedel 総和則である。Luttinger の定理が全系の粒子数に関する保存則であるのに対して、Friedel 総和則は不純物の粒子数に関する保存則である。Fermi レベルの位相シフト $\delta_\sigma(0)$ は、不純物のまわりの

(伝導電子数の変化も含む) 局在電子数 n_σ によって

$$\delta_\sigma(0) = \pi n_\sigma \quad (45)$$

で与えられる。これは Friedel 総和則と呼ばれ、多体効果があっても成り立つ関係である。 $\delta_\sigma(\omega)$ は T 行列 $t_\sigma(\omega^+)$ の位相であるので、局在電子数が $1/2$ のときユニタリティー極限となる (図 10(b))。Anderson 模型では $\delta_\sigma(\omega)$ は $G_{f\sigma}(\omega^+)$ の位相であるので、式 (28) より

$$\rho_{f\sigma}(0) = \frac{\sin^2(\pi n_\sigma)}{\pi \Delta} \quad (46)$$

が成り立つ。したがって、 U により局在電子数 n_σ が変化しなければ、 f 電子の Fermi 面における状態密度は一定である (図 11(a))。

周期系の場合 (式 (19)) と同様に、自己エネルギーは低温・低エネルギーで

$$\Sigma(\omega^+) = \text{Re}\Sigma(0) + \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} \omega + O(\omega^2) + O(T^2) \quad (47)$$

と展開することができ、これを式 (28) に代入すると、 f 電子の Green 関数は

$$G_f(\omega^+) \simeq \frac{a}{\omega - \tilde{\epsilon}_f + i\tilde{\Delta}} \quad (48)$$

$$a^{-1} = 1 - \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0}, \quad \tilde{\epsilon}_f = a[\epsilon_f + \text{Re}\Sigma(0)], \quad \tilde{\Delta} = a\Delta$$

となる。 $\tilde{\epsilon}_f$ は繰り込まれた f レベルで、対称の条件では $\tilde{\epsilon}_f = 0$ である。周期系の場合と同様、自己エネルギーの虚部が $-\text{Im}\Sigma(\omega^+) \sim \omega^2$ のように ω に依存するので、実部は負の傾きを持ち、 $a < 1$ である。したがって、混成効果による幅は a 倍され小さくなる。図 11 には、この近似された Green 関数を図示してある。 $\omega = 0$ の共鳴ピークをよく再現していることが分かる。このピークの積分値は a であり、そのため a は準粒子重みと呼ばれる。

この低エネルギーの Green 関数の表式から分子の a を除き、状態密度の積分が 1 になるように規格化したものを準粒子の Green 関数として定義する:

$$\tilde{G}_f(\omega^+) = \frac{1}{\omega - \tilde{\epsilon}_f + i\tilde{\Delta}} \quad (49)$$

これは、 $U = 0$, $\epsilon_f \rightarrow \tilde{\epsilon}_f$, $V_k \rightarrow \tilde{V}_k = \sqrt{a}V_k$ の Anderson 模型の Green 関数である。すなわち、Anderson 模型の低温・低エネルギーの性質は、混成効果が小さく繰り込まれた準粒子を用いて記述される。準粒子の状態密度は

$$\tilde{\rho}_f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tilde{\Delta}}{(\omega - \tilde{\epsilon}_f) + \tilde{\Delta}^2} \quad (50)$$

で与えられ、Fermi レベルでの準粒子状態密度は $\tilde{\rho}_f(0) = a^{-1}\rho_f(0)$ となる。したがって、 f 電子の比熱への寄与は相互作用の効果により a^{-1} 倍に増大される。

また、準粒子間の相互作用を考慮に入れることにより、ほかの物量も導出できる [1, 5, 11]。各種熱力学量に対する不純物の寄与を $U = 0$ の値で規格化し、無次元量を定義する:

$$\tilde{\gamma} = \gamma/\gamma^{(0)} = a^{-1}, \quad \tilde{\chi}_{\text{sp}} = \chi_{\text{sp}}/\chi_{\text{sp}}^{(0)}, \quad \tilde{\chi}_{\text{ch}} = \chi_{\text{ch}}/\chi_{\text{ch}}^{(0)} \quad (51)$$

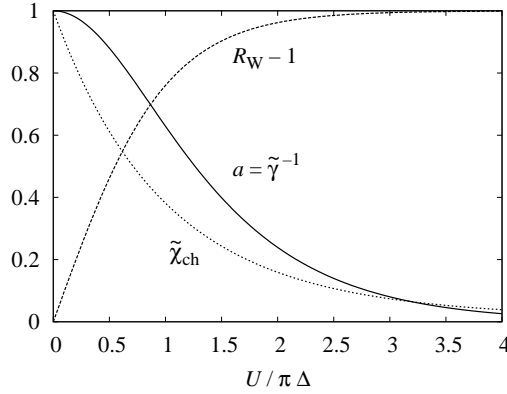


図 12 厳密解による対称な Anderson 模型の繰り込み因子 $a = \tilde{\gamma}^{-1}$, Wilson 比 R_W と無次元化された電荷感受率 $\tilde{\chi}_{ch}$.

ここで γ は比熱係数、 χ_{sp} は帯磁率、 χ_{ch} は電荷感受率である。 $T = 0$ において、これらの物理量の間には以下の関係が成り立つ：

$$\tilde{\chi}_{sp} + \tilde{\chi}_{ch} = 2\tilde{\gamma} \quad (52)$$

$U = 0$ では $\tilde{\chi}_{sp} = \tilde{\chi}_{ch}$ であり、一方 $U = \infty$ では価数揺らぎが抑えられるので $\tilde{\chi}_{ch} = 0$ である。したがって、Wilson 比 $R_W = \tilde{\chi}_{sp}/\tilde{\gamma}$ は、 $U = 0$ での 1 から、 U が大きくなるにつれ $R_W = 2$ へと漸近する。よって、Wilson 比は相関の強さを表す指標となる。

図 12 に厳密解による対称 Anderson 模型の結果 [36] を示す。 $u = U/\pi\Delta \geq 1$ で価数揺らぎが抑えられ、それにより Wilson 比 R_W が 2 に近づくことが確認できる。また、 u が大きくなると繰り込み因子 a は小さくなる。これは、近藤温度が小さくなるということと対応している。実際、 u が大きい極限では a は $J = 4V^2/U$ を用いて

$$a = \frac{8u}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 u}{8}\right) = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{1}{\pi J\rho}} \exp\left(-\frac{1}{2J\rho}\right) \quad (53)$$

と表され、指数の部分は摂動論により得られた近藤温度 (37) と等しいことが確認できる。このように、 f 電子間のクーロン相互作用によって、混成効果が小さく繰り込まれ、エネルギースケールの小さい準粒子が形成される。このとき、価数揺らぎの自由度を除けば、 $\tilde{\gamma}$ や $\tilde{\chi}_{sp}$ だけでなく、全ての低エネルギーの物理量はただひとつのエネルギー T_K によってスケールされる。そのため、物理量の間には相互作用に依らない関係式が成り立つ。例えば、動的帯磁率に成り立つ Korringa-Shiba の関係式がある [37]。

5 RKKY 相互作用

近藤効果は磁気不純物が 1 つ存在する場合の現象であるが、磁気不純物が 2 つある場合には別の効果が現れる。局在スピンとの交換相互作用によって伝導電子は偏極され伝播する。その偏極が別の局在スピンの伝わりと、2 つの局在スピンの間には有効的な交換相互作用が働くことになる。これを Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用と呼ぶ [38]。この節では、RKKY 相互作用を導き、平均場近似による解析で磁気秩序が起こることを確認する。

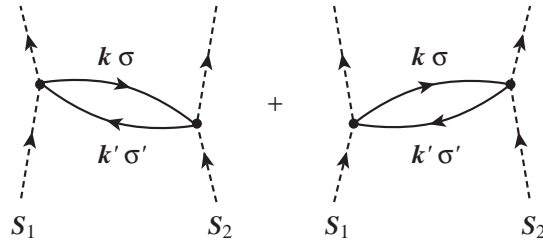


図 13 2つの局在スピ S_1 と S_2 の間の有効相互作用を表すダイアグラム。実線は伝導電子、破線は局在スピを表す。下から上に向かって散乱が起きるものとし、上向きの実線は粒子の伝播、下向きの実線は正孔の伝播を表す。

5.1 有効ハミルトニアン

$S = 1/2$ の局在スピ S_1 と S_2 の間に働く RKKY 相互作用を 2 次摂動により求める。空間的に離れた場所にある 2 つの局在スピ S_1 と S_2 が、以下のように伝導電子と相互作用するモデルを考える：

$$\mathcal{H}_K^{(1,2)} = J(S_1 \cdot \sigma_1 + S_2 \cdot \sigma_2) \quad (54)$$

ここで、 σ_i は i サイトにおける演算子 $c_{i\sigma} = N_0^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}$ を用いて $\sigma_i = \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'}$ で定義される。式 (1) の \mathcal{H}_c を無摂動ハミルトニアン、 $\mathcal{H}_K^{(1,2)}$ を摂動ハミルトニアンとして、2 次摂動の有効ハミルトニアンの表式 (3) に代入すると、局在スピ S_1 と S_2 の間の有効相互作用 $H_{\text{eff}}^{(1,2)}$ が

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}^{(1,2)} = J^2 \sum_{\xi\xi'} S_1^\xi S_2^{\xi'} \sum_{\sigma\sigma'} (\sigma^\xi)_{\sigma\sigma'} (\sigma^{\xi'})_{\sigma'\sigma} \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[\frac{f_{\mathbf{k}}(1-f_{\mathbf{k}'})}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}} + \frac{f_{\mathbf{k}'}(1-f_{\mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}}} \right] e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} \quad (55)$$

と求められる。ここで、 $f_{\mathbf{k}} = 1/(e^{\epsilon/T} + 1)$ は Fermi 分布関数、 ξ と ξ' は空間成分 x, y, z を表す。括弧の中の第一項は波数 \mathbf{k}' の粒子と波数 \mathbf{k} の正孔がサイト 2 からサイト 1 へ伝播することを表しており、第二項は波数 \mathbf{k} の粒子と波数 \mathbf{k}' の正孔のサイト 1 からサイト 2 への伝播を表す。これらの過程は図 13 のダイアグラムで表すことができる。

ここまでは 2 つの局在スピ S_1 と S_2 に注目してきたが、局在スピ S_i が 2 つ以上存在する場合にも各対について同様の有効ハミルトニアンが得られる。 $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ と変数変換をし、全ての対について和を取れば、RKKY 相互作用の表式が得られる：

$$\mathcal{H}_{\text{RKKY}} = - \sum_{(i,j)} J_{\text{RKKY}}(i,j) S_i \cdot S_j \quad (56)$$

ここで、 $\sum_{(i,j)}$ は全ての対に関する和を意味し、 $J_{\text{RKKY}}(i,j)$ は

$$J_{\text{RKKY}}(i,j) = 2J^2 \Pi_0(i,j) = \frac{2J^2}{N_0} \sum_{\mathbf{q}} \Pi_0(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (57)$$

で定義される。因子 2 はスピ S_i の和に起因する。 $\Pi_0(\mathbf{q})$ は伝導電子の分極関数

$$\Pi_0(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \quad (58)$$

であり、外場に対する応答を現す。 $\Pi_0(\mathbf{q})$ は図 13 で互いに反対向きに走る伝導電子線 (バブル図形と呼ばれる) に対応する。

上で求めた有効相互作用は以下で示すように直感的に導出することもできる。サイト 1 の局在スピン S_1 が有限の期待値 $\langle S_1 \rangle$ を持つとする。このとき、サイト 1 を通過する伝導電子は $-J\langle S_1 \rangle$ の場を感じ偏極され、伝播する。線形応答の範囲で、サイト 2 における伝導電子の分極 $\langle \sigma_2 \rangle$ は

$$\langle \sigma_2^\xi \rangle = - \sum_{\xi'} J \langle S_1^{\xi'} \rangle \int_0^\beta d\tau \langle \sigma_1^{\xi'}(\tau) \sigma_2^\xi(0) \rangle_c = -2J \langle S_1^\xi \rangle \Pi_0(1, 2) \quad (59)$$

で与えられる。ここで、 $\sigma_i(\tau) = e^{\tau H_c} \sigma_i e^{-\tau H_c}$ である。伝導電子の感受率は等方的であるとした。サイト 2 の局在スピン S_2 は、交換相互作用を通じて、伝導電子の分極の影響を受ける。それによるエネルギーの変化は

$$J \langle S_2 \rangle \cdot \langle \sigma_2 \rangle = -2J^2 \Pi_{12}^0 \langle S_1 \rangle \cdot \langle S_2 \rangle \quad (60)$$

で与えられる。結果として、伝導電子の分極を媒介として S_1 と S_2 の間に有効相互作用が働く。このエネルギーの表式を演算子で表せば、RKKY 相互作用 (56) が得られる。

ここでは近藤模型の J に関する 2 次摂動により RKKY 相互作用を導いたが、Anderson 格子模型の V に関する 4 次摂動により導くこともできる [16]。Anderson 格子模型に基づいて、 f 電子状態の軌道縮退と結晶場分裂、バンド構造、中間状態の異方性等を考慮することにより、実験で観測されている磁気構造が導かれることが指摘されている [39–41]。

5.2 平均場近似

RKKY 相互作用 (56) を平均場 (分子場) 近似によって解析する。平均場近似では、局在スピンの帯磁率 $\chi_f(q)$ は

$$\chi_f(q) = \frac{\chi_0^{(\text{loc})}}{1 - J_{\text{RKKY}}(q)\chi_0^{(\text{loc})}} \quad (61)$$

と表される。ここで、 $J_{\text{RKKY}}(q) = 2J^2 \Pi_0(q)$ である。磁気転移は帯磁率 $\chi_f(q)$ の発散から求められる。したがって、磁気転移温度 $T_q^{(\text{MF})}$ は

$$2J^2 \Pi_0(q)\chi_0^{(\text{loc})} = 1 \quad (62)$$

により決定される。伝導電子による遮蔽効果を考えない場合、局在スピンの揺らぎは Curie 則 $\chi_0^{(\text{loc})} = 1/4T$ に従って低温で増大する。したがってこの場合、無限小のサイト間相互作用があれば有限温度で相転移をする。秩序波数は $\Pi_0(q)$ が最大値をとる波数である。一方、近藤効果を考えた場合、図 10(a) に示したように $\chi^{(\text{loc})}$ は絶対零度で有限の値に収束するので、 $\Pi_0(q)$ の大きさが秩序の有無に影響する。

具体的にエネルギー分散を与えて、 $\Pi_0(q)$ の関数形を見てみよう。まずは、自由電子の分散関係

$$\epsilon_k = \frac{k^2}{2m} \quad (63)$$

を考える。絶対零度のときは式 (58) の波数の和は解析的に計算できる [3]。空間次元 $d = 1, 2, 3$ について結果を図示すると、図 14(a) のようになる。これは Lindhardt 関数と呼ばれる。1 次元のとき、Fermi 面は $q = 2k_F$ の完全なネスティングを持つ。ネスティングとは Fermi 面をある波数 q だけずらしたときに重なる性質のことを言う。ネスティングがあるとき、式 (58) の分母が Fermi 面上で 0 になるために、 $\Pi_0(q)$ は温度の低下と共に $\Pi_0(q) \sim -\ln T$ で発散する。この対数発散は近藤効果における抵抗の発散と式

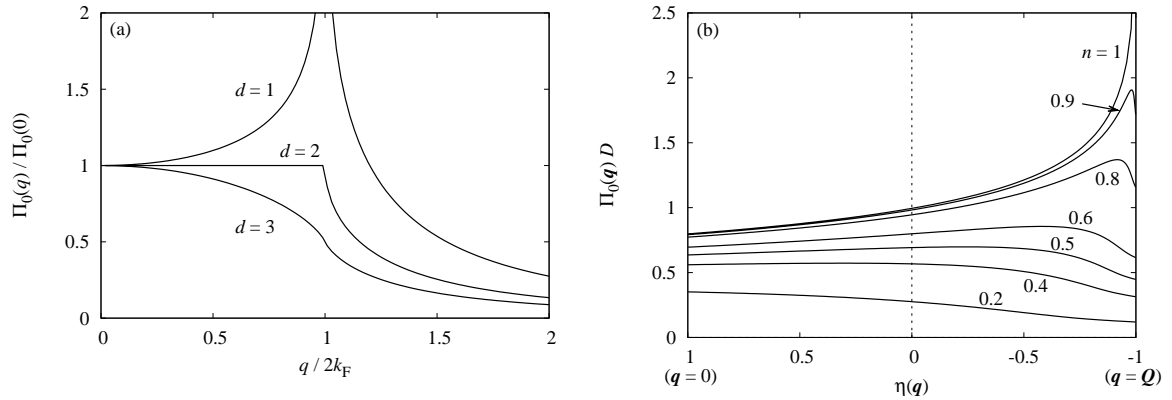


図 14 絶対零度における $\Pi_0(q)$. エネルギー分散は (a) 自由電子 (式 (63)) と (b) 無限次元の超立方格子上の強束縛バンド (式 (64)) で $t = D/\sqrt{8d}$. n はサイト当りの電子数、 $\eta(q) = d^{-1} \sum_i \cos q_i$ である。

の上では同じものである。次元が上がるとネスティングの性質が弱くなるために、 $q = 2k_F$ における発散はなくなるが、なお異常は残る。

次に、超立方格子上の強束縛バンド

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -2t \sum_{i=1}^d \cos k_i \quad (64)$$

を考える。格子定数は 1 とした。このバンドは、電子が半分詰まっているとき (スピン縮退を考慮に入れてサイトあたりの電子数が $n = 1$ のとき) 全ての次元において波数 $Q = (\pi, \dots, \pi)$ の完全なネスティングを持つ。それは、 $\epsilon_{\mathbf{k}+Q} = -\epsilon_{\mathbf{k}}$ となることから確認できる。 $d = \infty$ の場合には、式 (58) は解析的に計算できる [42]。 n の値を変えて $\Pi_0(q)$ をプロットしたものが図 14(b) である。 $n = 1$ のとき、ネスティングのために $q = Q$ で発散する。一方、 $n \leq 0.4$ のときは値は小さくなるが、 $q = 0$ に最大値を持つ。超立方格子上的における磁気秩序は §7.2 で取り上げる。

6 動的平均場理論

不純物模型は数値的にも解析的にも完全に解かれている。一方、格子模型に関しては、ある極限での性質は分かっているものの、実際に模型を解いて物理量を得るには近似に頼らざるを得ない。格子模型を扱う近似理論は、おおまかには、弱相関理論と強相関理論に分けることができる。弱相関からのアプローチとしては、揺らぎ交換近似 (Fluctuation exchange; FLEX) と呼ばれる U に関する自己無撞着摂動論 [43] や、自己無撞着なスピン揺らぎの理論 (Self-consistent renormalization (SCR) theory) [44]、Two-particle self-consistent (TPSC) theory [45] が挙げられる。強相関理論の代表は局所近似を用いた動的平均場理論 (Dynamical mean-field theory; DMFT) [46] である。重い電子の形成には不純物系での近藤効果が重要であるので、局所相関を取り込むことが必須である。したがって、動的平均場理論を用いるのが一般的である。

6.1 自己無撞着方程式

空間次元が無限大の極限では、物理量の空間的揺らぎを無視することが正当化される。したがって、系は有効的な 1 不純物問題に置き換えることができる。動的平均場理論はその有効模型に対する条件を与

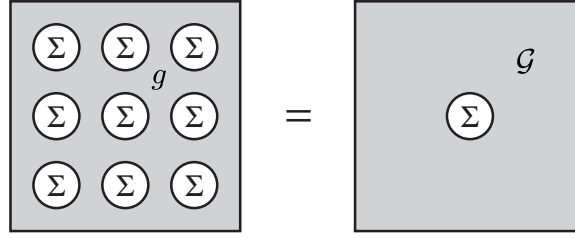


図 15 DMFT の自己無撞着方程式の概念図。左辺は元の格子模型を表し、右辺は有効的な一不純物模型を表す。

える。動的平均場理論の方程式の導出にはいくつかの方法があるが、ここでは直感的な方法で導出する。より正確な扱いは文献 [46] を参照して欲しい。また、Coherent potential approximation (CPA) による乱雑系への適用 [47–50] や、スピン系への拡張も行われている [51]。

まず、Anderson 格子模型を例にとって解説し、その後で近藤・CS 格子模型に対する方法を説明する。空間次元無限大の極限では、自己エネルギーの波数依存性はなくなり、エネルギーのみの関数となる。したがって、格子系の f 電子 Green 関数のサイト対角成分 $\bar{G}_f(z)$ は局所的な自己エネルギー $\Sigma_f(z)$ を用いて

$$\bar{G}_f(z) = \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) \left[z - \epsilon_f - \Sigma_f(z) - \frac{V^2}{z - \epsilon + \mu} \right]^{-1} \quad (65)$$

と表される。ここで、 $\rho_c(\epsilon) = N_0^{-1} \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k)$ は伝導電子の状態密度である。自己エネルギー $\Sigma_f(z)$ を格子系で計算する代わりに、有効的な一不純物問題を解くことにより求める。注目するサイトの自己エネルギーが取り除かれた Green 関数 $\mathcal{G}_f(z)$ を次のように定義する：

$$\mathcal{G}_f(z)^{-1} = \bar{G}_f(z)^{-1} + \Sigma_f(z) \quad (66)$$

これは注目するサイトに穴を開けることに対応するので、 $\mathcal{G}_f(z)$ はキャビティ (cavity) Green 関数と呼ばれる。 $\mathcal{G}_f(z)$ には周りのサイトにおける多体効果を取り込まれている。この $\mathcal{G}_f(z)$ を無摂動 Green 関数として、不純物サイトにおけるクーロン相互作用を取り込む。一不純物問題を解いて得られる f 電子 Green 関数を $G_f^{(\text{imp})}(z)$ とすると、自己エネルギーは

$$\Sigma_f(z) = \mathcal{G}_f(z)^{-1} - G_f^{(\text{imp})}(z)^{-1} \quad (67)$$

で与えられる。こうして、式 (65) より格子系の Green 関数 $\bar{G}_f(z)$ が求まる。格子系のサイト対角成分 $\bar{G}_f(z)$ と有効不純物系のそれが等しいという条件 $G_f^{(\text{imp})}(z) = \bar{G}_f(z)$ を満たすように $\Sigma_f(z)$ あるいは $\mathcal{G}_f(z)$ を自己無撞着に決定する (図 15)。

動的平均場理論の枠組みを近藤格子や CS 格子などの局在極限に適用するために、以上の方程式を書き換える。局在極限では f 電子の電荷の自由度がないために、 f 電子に対してフェルミオンの Green 関数を定義することができない。そこで、全ての方程式を伝導電子の Green 関数のみで書き直す。まず、キャビティ Green 関数 $\mathcal{G}_f(z)$ から、 $\mathcal{G}_f(z) = [z - \epsilon_f - V^2 \mathcal{G}_c(z)]^{-1}$ により $\mathcal{G}_c(z)$ を定義する。格子系の伝導電子 Green 関数のサイト対角要素 $\bar{G}_c(z)$ を

$$\bar{G}_c(z) = \int d\epsilon \rho_c(\epsilon) [z - \epsilon + \mu - \Sigma_c(z)]^{-1} \quad (68)$$

と表すと、式 (65) より伝導電子の自己エネルギー $\Sigma_c(z)$ は

$$\Sigma_c(z) = \frac{V^2}{z - \epsilon_f - \Sigma_f(z)} = \frac{t^{(\text{imp})}(z)}{1 + \mathcal{G}_c(z)t^{(\text{imp})}(z)} \quad (69)$$

と書ける。ここで、不純物 T 行列 $t^{(\text{imp})}(z)$ は f 電子 Green 関数を用いて $t^{(\text{imp})}(z) = V^2 G_f^{(\text{imp})}(z)$ と定義され、有効不純物系の伝導電子 Green 関数のサイト対角成分 $G_c^{(\text{imp})}(z)$ と

$$G_c^{(\text{imp})}(z) = \mathcal{G}_c(z) + \mathcal{G}_c(z)t^{(\text{imp})}(z)\mathcal{G}_c(z) \quad (70)$$

の関係で結びついている。式 (69) より、 $\Sigma_c(z)$ は T 行列から繰り返しを除いた散乱過程を表すことが分かる。 f 電子 Green 関数に対する自己無撞着条件 $G_f^{(\text{imp})}(z) = \bar{G}_f(z)$ より、伝導電子の Green 関数に対しても同様の関係 $G_c^{(\text{imp})}(z) = \bar{G}_c(z)$ が成り立つことが示せる。 $\mathcal{G}_c(z)$ は格子系の Green 関数から $\bar{G}_c(z)$ 不純物サイトの自己エネルギーを除くことにより得られる：

$$\mathcal{G}_c(z)^{-1} = \bar{G}_c(z)^{-1} + \Sigma_c(z) \quad (71)$$

伝導電子 Green 関数と T 行列によって表された方程式 (68)–(71) は、先に求めた方程式 (65)–(67) と等価である。伝導電子で書き直した方程式 (68)–(71) も、図 15 によって表すことができる。 f 電子 Green 関数の方程式 (65)–(67) とは自己エネルギーと T 行列を結びつける表式が異なる。式 (65) より、 $\bar{t}(z) = V^2 \bar{G}_f(z)$ で定義される格子系の T 行列 $\bar{t}(z)$ は $\bar{G}_c(z)$ と

$$\bar{t}(z) = \Sigma_c(z) + \Sigma_c(z)^2 \bar{G}_c(z) \quad (72)$$

で結びついているが、自己無撞着条件より、これは不純物 T 行列 $t^{(\text{imp})}(z)$ と等しい。

動的平均場理論は Green 関数のサイト対角成分にのみ自己無撞着性を課しているために、波数に関する平均を取った量のみが方程式に現れている。伝導電子 Green 関数と T 行列の波数依存性は、局所自己エネルギー $\Sigma_c(z)$ から

$$G_c(\mathbf{k}, z) = [z - \epsilon_{\mathbf{k}} + \mu - \Sigma_c(z)]^{-1} = \frac{g_c(\mathbf{k}, z)}{1 - g_c(\mathbf{k}, z)\Sigma_c(z)} \quad (73)$$

$$V^2 G_f(\mathbf{k}, z) = t(\mathbf{k}, z) = \Sigma_c(z) + \Sigma_c(z)^2 G_c(z, \epsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{\Sigma_c(z)}{1 - g_c(\mathbf{k}, z)\Sigma_c(z)} \quad (74)$$

によって計算できる。自己エネルギーに波数依存性がないために、Green 関数の波数依存性はエネルギー分散 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ を通してのみ現れるのが特徴である。

6.2 不純物ソルバー

動的平均場理論で実際に解を得るためには、任意の伝導電子状態密度に対して不純物問題を解き $G_f^{(\text{imp})}$ あるいは $t^{(\text{imp})}$ を計算することができる手法が必要である。以下に、数値解法として有力な手法をまとめる。現段階では、計算が可能であれば、絶対零度は数値繰り込み群、有限温度は連続時間量子モンテカルロ法が最も精度が良い。

NCA [5, 52–56]

原子極限からの混成 V に関する摂動のうち、 $U = \infty$ で V^2 の項を自己無撞着に取り込む近似は non-crossing approximation (NCA) と呼ばれている。この近似では、 f^1 状態の縮退度を N として、 $1/N$ の 1 次までの項を全て取り込んでいるため、 N の大きいときに良い近似になっている。ただし、低温・低振動数の動的物理量に異常が現れ、Fermi 液体を再現できない [57]。原子極限からの摂動論の定式化としては、Goldstone 図形を用いる resolvent 法 [5, 54] と補助的なボーズ粒子 (slave-boson と呼ばれる) を導入することにより一般的な Feynman 図形を使う方法 [55, 58] とがある。後者の方法では、局在状態に対する拘束条件を課すことにより、補助粒子の導入で現れる非物理的な状態を排除する。有限の U の場合に妥当な結果を得るには V^2 では不十分で、パーテックス補正を取り入れる必要がある (例えば、[59–61])、

厳密対角化 [46, 62]

伝導電子の状態密度を離散化して近似し、有限サイズの系を Lanczos 法によって対角化することにより基底状態とスペクトルを計算する。汎用性があるが、扱えるサイト数 N_S が限られるため、伝導電子の状態密度はバンド幅の $1/N_S$ 程度の間隔の離散スペクトルとなる。したがって、それよりも小さいエネルギースケールは扱うことができない点に注意が必要である。

数値繰り込み群 (NRG) [29, 63]

Anderson のスケールリングを発展させた Wilson の数値繰り込み群は、Anderson 模型や近藤模型の低温の性質を調べることができる最も強力な手法である。この手法を用いて動的物理量を計算する方法が開発されており、絶対零度のスペクトルを得る強力な手法となっている。ただし、スペクトルの計算は近似的手法なので、エネルギースケールは正しく再現できるが、スペクトル強度まで議論するには精度が落ちることに注意する必要がある。

連続時間量子モンテカルロ法 (CT-QMC) [64–67]

摂動展開の表式を確率過程によって評価する。通常の量子モンテカルロ法で用いられている Trotter 分解を使わないため、定式化は厳密である。Anderson 模型や近藤模型・Coqblin-Schrieffer 模型は数値的に厳密に解くことができるが、クラスターなど複雑な模型になると負符号問題のために計算は困難になる。この手法が出る以前は、量子モンテカルロ法としては離散 Stratonovich-Hubbard 変換による補助場を用いた Hirsch-Fye アルゴリズム [68] が主流であった。それと比べると、CT-QMC では Trotter 誤差がなく、またより低温を扱えるという利点がある。量子モンテカルロ法では虚時間形式で計算をするので、スペクトルを得るには Pade 近似 [69] や最大エントロピー法 [70] などの手法により解析接続を行う必要がある。

6.3 二体相関関数の波数依存性

動的平均場理論は一粒子 Green 関数によって自己無撞着に有効不純物模型を構成するが、その有効不純物模型から格子系の 2 粒子 Green 関数を得ることもできる。空間次元無限大の極限では、自己エネルギーと同様に、2 粒子 Green 関数の既約バーテックス部分も局所的になる [71]。したがって、有効不純物模型で得られる既約バーテックスを格子系でのそれとみなし、Bethe-Salpeter 方程式から帯磁率等の波数依存性を計算することができる [4, 46, 72]。この枠組みは、Anderson 格子模型に適用されており、反強磁性帯磁率などが議論されている [73]。さらに、二体の T 行列を使えば、少し複雑になるが近藤格子模型に対しても適用できる [23]。

7 重い電子

この節では、周期 Anderson 模型および近藤格子模型を基にして、重い電子系の物理量を議論する。周期系では、不純物系での近藤効果 (§4) に加えて、RKKY 相互作用による磁気秩序 (§5) が起こる。近藤効果が支配的であれば非磁性状態が基底状態となり、その性質は Fermi 液体論 (§3.2) によって記述される。前節で解説した動的平均場理論による具体的な結果を見ながら、不純物系の近藤効果から周期系の重い電子への移り変わり、RKKY 相互作用による磁気秩序、そして重い電子状態における各種物理量を見ていく。

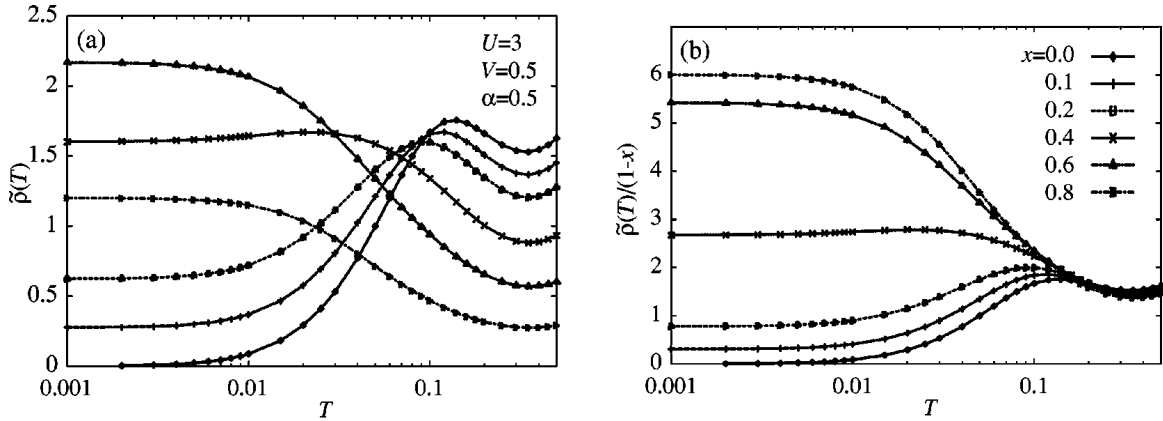


図 16 CPA による Anderson 格子模型の電気抵抗の温度変化 [50]。不純物ソルバーは反復摂動法。対称の条件 $\epsilon_f = -U/2$ で、 f 電子にエネルギー分散 $\epsilon_{fk} = \alpha\epsilon_k$ を入れてある。 $1-x$ は $4f$ 電子のあるサイトの割合を表す。

7.1 重い電子の形成

Ce 化合物で観測されている重い電子の形成には、不純物系での近藤効果が起因している。それは例えば、重い電子を示す Ce 化合物の Ce を La で置換する実験により示されている [74]。ここでは、理論計算による希釈系と周期系の電気抵抗を紹介する [50]。

Coherent potential approximation (CPA) は合金系の乱雑なポテンシャルを扱う理論である [75,76]。§6 で紹介した動的平均場理論は CPA の多体散乱への拡張であり、したがって乱雑な系も局所近似の範囲で一貫して扱うことができる [47–50]。図 16 は不規則な周期 Anderson 模型における電気抵抗の温度変化である。 $1-x$ は Ce サイトの割合で、そのサイト上では対称の条件 $U = -2\epsilon_f$ を課し f 電子数は 1 である。残りの x は La サイトに対応し、 $\epsilon_f = +\infty$ として f 電子数は 0 になっている。 CPA で得られる物理量はこれらの配置について平均化した量である。図 16 において、 $x = 0.8$ は不純物の近藤効果とみなして良く、図 11(b) の共鳴ピークに対応して電気抵抗は低温に向かって増大する。一方、周期系 $x = 0$ の場合、高温では不純物系と同様に温度の低下により抵抗が増大するが、低温では減少し 0 に向かう。すなわち、高温では各サイトで独立な近藤一重項が、低温では全体としてコヒーレントになる。周期系の低温の電気抵抗は Fermi 液体関係式 $\rho = AT^2$ によって表される。

図 16 の電気抵抗の温度依存性を特徴付けるエネルギースケールは不純物系の近藤温度である。近藤温度が小さければ、周期系の Fermi 液体状態のエネルギースケールも小さくなる。これは準粒子の有効質量が大きくなることを意味する。この大きな有効質量は、電気抵抗では、係数 A の大きさとして見ることができる。

7.2 磁気秩序と重い電子

以上のように、 f 電子が周期的に配列することにより Fermi 液体状態が実現する。その一方で、RKKY 相互作用により磁気秩序が実現する可能性もある。図 17 に動的平均場理論により得られた無限次元近藤格子模型の反強磁性帯磁率 $\chi_f(Q)$ の温度変化を示す [95]。エネルギー分散は式 (64) の超立方格子上的の強束縛バンドで $t = D/\sqrt{8d}$ とし、サイトあたりの伝導電子数は $n_c = 1$ である。 $n_c = 1$ のとき Fermi 面は完

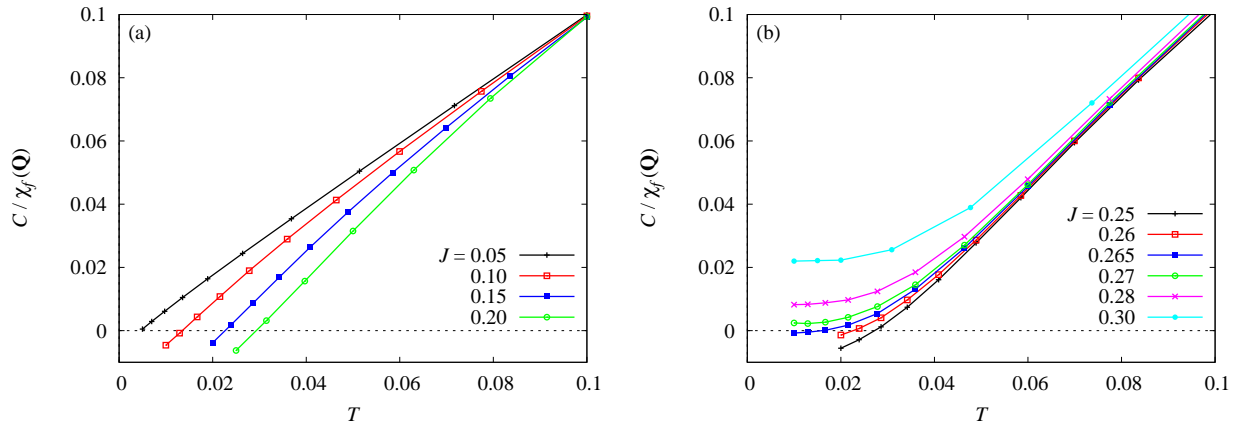


図 17 無限次元近藤格子模型における反強磁性帯磁率の逆数 $1/\chi_f(Q)$ の温度変化 [95]。不純物ソルバーは CT-QMC。伝導電子状態密度はガウシアン (超立方格子上の強束縛バンド (64) で $t = D/\sqrt{8d}$) $\rho_c(\omega) = D^{-1} \sqrt{2/\pi} \exp(-2\omega^2/D^2)$ で $D = 1$ とする。サイトあたりの伝導電子数は $n_c = 1$ 。 $C = 1/4$ は Curie 定数である。

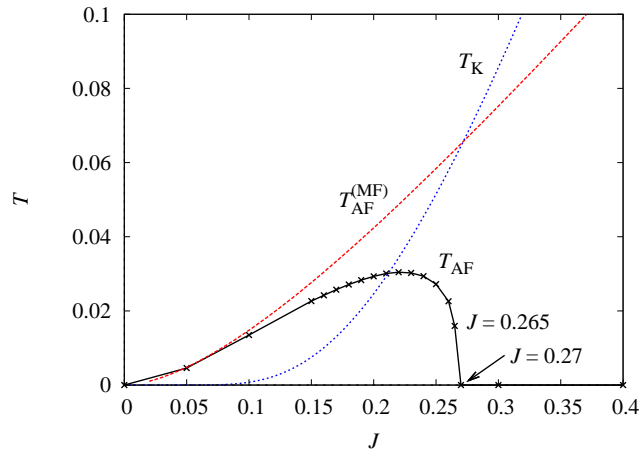


図 18 無限次元近藤格子模型の相図 [95]。パラメーター等は図 17 を参照。 $T_{AF}^{(MF)}$ は平均場近似による転移温度。 T_K は式 (38) の不純物系の近藤温度。

全ネスティングの条件を満たし、図 14(b) に示すように、 $T = 0$ で波数 $Q = (\pi, \dots, \pi)$ において分極関数 $\Pi_0(Q)$ は発散する。したがって、反強磁性が起きやすい状況にあるといえる。図 17(a) より、 J が小さい領域 ($J < 0.2$) では反強磁性帯磁率は Curie-Weiss 則 $\chi_f(Q) = C_{\text{eff}}/(T - T_{AF})$ に従い、 T_{AF} で発散する。モーメントの大きさを表す Curie 定数 C_{eff} は、 J の増加に伴い自由なスピンの値 C より減少していることが分かる。さらに J が大きくなると、図 17(b) のように、反強磁性揺らぎが抑えられ転移はなくなる。

反強磁性帯磁率 $\chi_f(Q)$ の発散から得られた反強磁性相図が図 18 である。結合定数 J の小さい領域では反強磁性相が実現し、一方結合定数が大きい領域では常磁性状態が基底状態となる。この相図をエネルギースケールの観点から議論しよう [77]。平均場近似では、RKKY 相互作用による転移温度は式 (62) で与えられる。この式を数値的に解き得られた転移温度が図 18 の $T_{AF}^{(MF)}$ である。 $\chi_0^{(\text{loc})} = C/T$ であるので、 J の小さい領域では $T_{AF}^{(MF)} \sim J^2 \rho(0)$ と変化する。 $J \lesssim 0.1$ の弱結合領域では、動的平均場理論による結果は平均場近似によって説明できる。一方、 J が大きくなると、近藤効果による局在スピンの遮蔽が効いてくる。図 18 の T_K は式 (38) の不純物系の近藤温度である。これら 2 つのエネルギースケール $T_{AF}^{(MF)}$

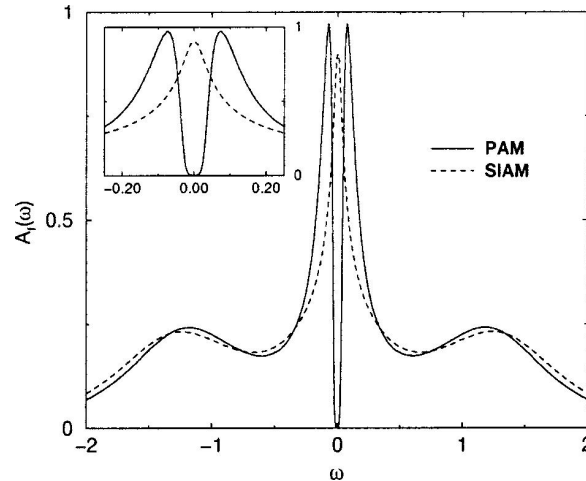


図 19 周期 Anderson 模型 (PAM) と不純物 Anderson 模型 (SIAM) の f 電子状態密度 [80]。不純物ソルバーは NRG. 伝導電子状態密度は $\rho_c(\epsilon) = D^{-1} \sqrt{1/\pi} \exp[-\epsilon^2/D^2]$ で、 $D = 1, U = 2, \epsilon_f = -U/2, V^2 = 0.2$.

と T_K が逆転するパラメーターが、おおよそ反強磁性相と常磁性相の境界になっていることが確認できる。このようなエネルギースケールによる議論は初め Doniach によってされたため [77]、図 18 の相図は Doniach 相図と呼ばれる。

以上の結果はスピン自由度のみを考えた場合であるが、 $N > 2$ ではどうであろうか。以下で、CS 格子模型の $1/N$ 展開による結果 [78,79] を紹介する。 $N \rightarrow \infty$ の極限では、非磁性状態におけるエネルギー変化はサイト当り

$$\Delta E_0 = -T_K = -D \exp(-1/\rho J') \quad (75)$$

となる。ここで、 $J' = NJ$ とおいた。すなわち、 $N \rightarrow \infty$ では、エネルギーの変化は不純物模型における近藤温度の表式 (37) と一致する。一方、磁気秩序状態のエネルギーは

$$\Delta E_{\text{mag}} \propto -J'^2 \rho / N^2 \quad (76)$$

と見積られる。以上の結果より、近藤温度を有限に保って (J' を一定のまま) $N \rightarrow \infty$ の極限を取ると、秩序状態でのエネルギーの低下はなくなり、 J' によらず $\Delta E_0 < \Delta E_{\text{mag}}$ が満たされる。したがって、 N が大きい極限では、非磁性状態が安定であると言える。

7.3 重い電子の一粒子励起

ここからは基底状態が非磁性状態である場合に限って話を進める。図 19 は無限次元周期 Anderson 模型と不純物 Anderson 模型の f 電子状態密度の比較である [80]。不純物系の準粒子ピークが伝導電子との混成のために、周期系では 2 つに分裂する。この状態密度は、局所的な準粒子が伝導電子と混成することによってできる混成バンドとして理解できる。すなわち、 $U = 0$ の周期 Anderson 模型の混成バンド (図 6) と定性的には同じものである。ただし、§4.4 で示したように、混成の大きさは繰り込み因子によって小さくなっている。図のパラメーターでは、対称の条件 $\epsilon_f = -U/2$ のために、Fermi レベルがギャップの中に位置し絶縁体である。このバンドギャップは近藤一重項が形成される $T < T_K$ の低温でのみ現れるので、通常のバンド絶縁体と区別して近藤絶縁体と呼ばれる。

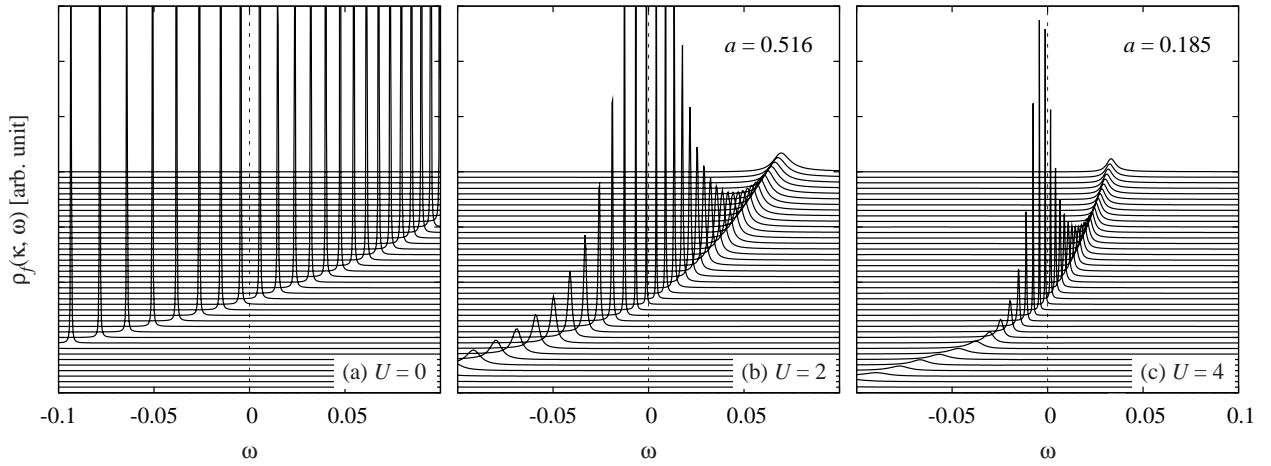


図 20 周期 Anderson 模型における一粒子励起スペクトルの f 成分 $\rho_f(\mathbf{k}, \omega)$. 不純物ソルバーは CT-QMC で、解析接続は Padé 近似による。伝導電子分散は図 17 を参照。‘波数’ $\mathbf{k} = \epsilon_{\mathbf{k}}$ を 0 から 2 まで 0.05 刻みで変化。サイトあたりの電子数 $n = 1.9$, $V^2 = 0.3$, $T = 0.001$, で (a) $U = 0$ ($\epsilon_f = -\mu$), (b) $U = 2$ ($\epsilon_f = -U/2$), (c) $U = 4$ ($\epsilon_f = -U/2$)。 $U = 0$ のスペクトルには有限の幅 $\delta = 0.0001$ を入れてある。

実際の物質では、 f 準位に分散があるなどの理由により、金属（半金属）になることがほとんどである。また、バンドを占有する電子数が整数からずれている場合には必ず金属である。多くの希土類化合物では、Fermi レベルを横切るバンドは複数あるので、特定のバンドに注目すると電子数は整数からずれているとみなせる。

金属状態におけるスペクトルを見てみよう。図 20 は動的平均場理論により得られた周期 Anderson 模型の一粒子励起スペクトルの f 電子成分である。サイトあたりの電子数を $n = 1.9$ として、クーロン斥力 U を変化させている。動的平均場理論では自己エネルギーに波数依存性がないので、スペクトルの波数依存性は $\epsilon_{\mathbf{k}}$ を通して入る。そこで $\mathbf{k} = \epsilon_{\mathbf{k}}$ と表し、以下それを‘波数’とみなすことにする。 $U = 0$ のスペクトルは §3.4 で説明した混成バンドを表す。多体効果がないので励起の寿命は無限大であり、スペクトルはデルタ関数である。 $U > 0$ では多体効果のために寿命は有限になり、スペクトルの幅が広がる。しかし、Fermi レベル近傍に限ればスペクトルはデルタ関数的であることが確認できる。すなわち、低エネルギーの励起に対しては多体効果を繰り込んだ準粒子が定義できる。図 20 では電子数 n が一定なので、Luttinger の定理に従い、 U によって Fermi 波数が変化していないことに注目して欲しい。

ここで、§3.2 の Fermi 液体論を周期 Anderson 模型に適用し、低エネルギーの Green 関数の表式を具体的に求める [11]。自己エネルギーを式 (19) のように $\omega = 0$ のまわりで展開し、式 (32) に代入すると

$$G_f(\mathbf{k}, \omega^+) = \frac{a_{\mathbf{k}}}{\omega + i\delta - \tilde{\epsilon}_{f\mathbf{k}} - \frac{|\tilde{V}_{\mathbf{k}}|^2}{\omega + i\delta - \epsilon_{\mathbf{k}}}}, \quad G_c(\mathbf{k}, \omega^+) = \frac{1}{\omega + i\delta - \epsilon_{\mathbf{k}} - \frac{|\tilde{V}_{\mathbf{k}}|^2}{\omega + i\delta - \tilde{\epsilon}_{f\mathbf{k}}}} \quad (77)$$

が得られる。ここで、 $\tilde{V}_{\mathbf{k}} = \sqrt{a_{\mathbf{k}}} V_{\mathbf{k}}$, $\tilde{\epsilon}_{f\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}}[\epsilon_f + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, 0)]$ である。繰り込み因子 $a_{\mathbf{k}}$ は式 (20) で定義される。この Green 関数は $U = 0$ の周期 Anderson 模型の Green 関数である。したがって、低エネルギーの性質は混成効果が小さく繰り込まれた $U = 0$ の周期 Anderson 模型によって議論できることがわかる。

それでは、式 (77) に基づいて、図 20 を見直してみる。図に示してあるように、 U が大きくなると繰り込み因子 $a_{\mathbf{k}}$ は小さくなる。それに伴い、バンド分散が小さくなっていることが確認できる。繰り込み因

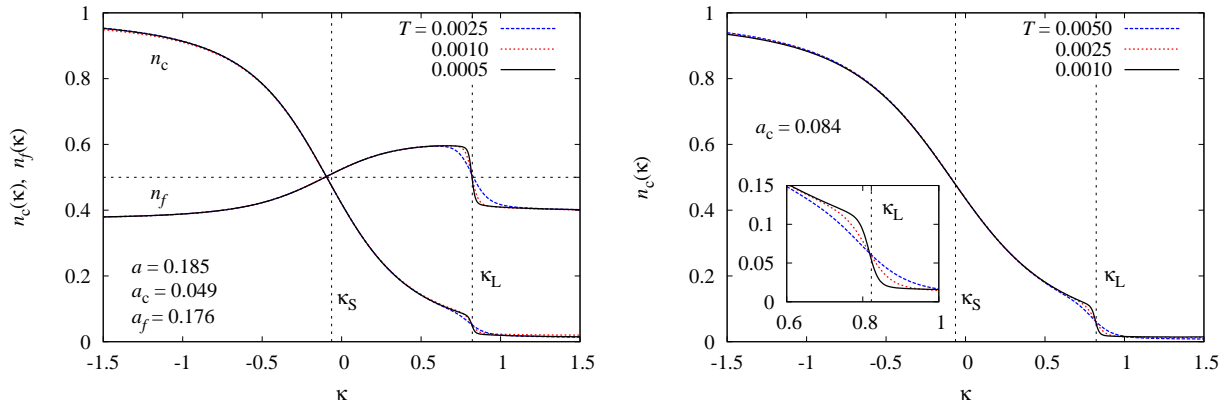


図 21 動的平均場理論による運動量分布関数。伝導電子分散等は図 17 を参照。(a) Anderson 格子模型で電子数 $n = 1.9$, $V^2 = 0.3$, $U = -2\epsilon_f = 4$ 。(b) 近藤格子模型で伝導電子数 $n_c = 0.9$, $J = 0.3$ [83]。

子は準粒子として記述される部分、すなわちコヒーレント部分の重みを表すので、 U が大きいほど $\omega = 0$ 近傍のスペクトルの積分値は小さい。残りのスペクトル強度 $(1 - a_k)$ は Fermi レベルから離れたところにあり、局在スピンの揺らぎを表すインコヒーレント部分である。コヒーレント部分の状態密度が小さいほど、 f 電子の比熱への寄与は因子 a_k^{-1} により大きくなる。また、繰り込み因子が小さいほど、準粒子として記述できるエネルギー範囲は狭くなっていることが分かる。これは、図 3 の自己エネルギーの概形を見ると分かるように、虚部の ω^2 の係数が大きいほど実部の傾きが急になることと対応している。

7.4 重い電子の運動量分布

次に、運動量分布関数から重い電子状態を見てみよう。図 21(a) は動的平均場理論によって計算された Anderson 格子模型の分布関数である。 f 電子がない場合は、伝導電子の分布関数は Fermi 分布関数によって表され、Fermi 波数 κ_S に大きさ 1 の不連続を持つ。 κ_S は Luttinger の総和則より伝導電子数により決まる。この Fermi 面は f 電子との相互作用が入ることによりぼやける。これは、近藤効果の観点 (§4.2) から見ると、フェルミ面付近での電子・正孔対の生成による近藤一重項状態の形成として理解できる。一方、波数 κ_S の Fermi 面に代わり、別の波数 κ_L に小さいとびが現れる。その波数は Luttinger の総和則より、伝導電子数と $4f$ 電子数の合計により決まる。Fermi 面におけるとびの大きさは相互作用の効果によって小さくなっている。このように重い電子系の運動量分布は、近藤効果によりぼやけた偽の Fermi 面と、小さいとびを持つ真の Fermi 面によって特徴付けられる。

分布関数に現れた 2 つの波数 κ_S と κ_L は、それらを決めている粒子数から、それぞれ小さい Fermi 面、大きい Fermi 面と呼ばれている。この Fermi 体積の違いは $4f$ 電子の寄与によるので、Fermi 波数は $4f$ 電子が遍歴か局在かということを表していると言える。それでは、Anderson 格子模型の局在極限である近藤格子の Fermi 体積はどうであろうか。近藤格子では f 電子には電荷の自由度はなく、厳密に局在している。この問題に対しては、数値計算から大きい Fermi 面が実現するという結果が得られている [81–83]。図 21(b) は近藤格子模型における伝導電子分布関数で、Anderson 格子の結果と対応し、波数 κ_L に Fermi 面が位置することが分かる。すなわち、 f 電子が厳密に局在した近藤格子においても、スピン交換相互作用により伝導電子と局在スピンは一体となり、Fermi 体積に寄与をする。同様の結論は、非摂動的な解析計算からも示されている [84]。なお、局在スピン間の直接の交換相互作用を含めた Kondo-Heisenberg 模型においては、小さい Fermi 面が実現する可能性が指摘されている [85–87]。

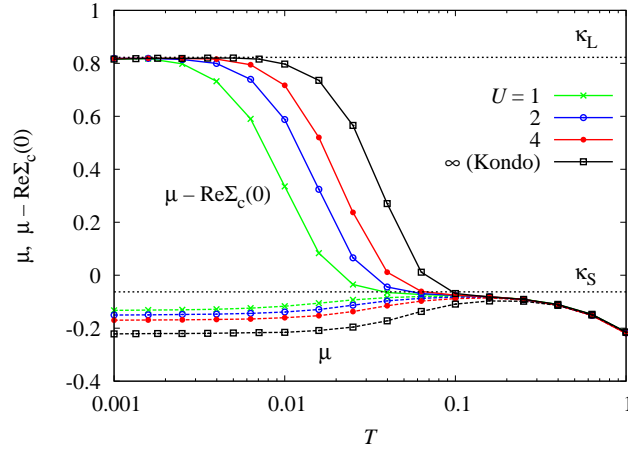


図 22 周期 Anderson 模型の繰り込まれた化学ポテンシャル $\bar{\mu} = \mu - \text{Re}\Sigma_c(0)$ の温度変化 [83]。伝導電子分散等は図 17 を参照。サイトあたりの電子数 $n = 1.9$ で、 $\epsilon_f = -U/2$, $J = 4V^2/U = 0.3$ として U を変化。

運動量分布関数を低エネルギーの Green 関数の表式 (77) を用いて議論する。Fermi 波数は $\omega = 0$ の Green 関数の極を与える波数である。したがって、Fermi 波数を決める式は

$$\epsilon_k = \mu + \frac{|V_k|^2}{\epsilon_f + \text{Re}\Sigma(k, 0)} = \mu - \text{Re}\Sigma_c(k, 0) \quad (78)$$

である。ここで、伝導電子の自己エネルギー Σ_c を $\Sigma_c(\mathbf{k}, \omega) = |V_k|^2 / [\omega - \epsilon_f - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)]$ によって定義した。式 (78) で、 Σ_c の項は f 電子が存在することによる Fermi 波数の変化を表す。Fermi 面における運動量分布関数のとびの大きさは $\omega = 0$ の Green 関数の留数である。 f 電子と伝導電子の Green 関数の $\omega = 0$ の留数をそれぞれ a_{fk} 、 a_{ck} とすると

$$a_{fk} = \frac{1}{a_k^{-1} + V^2/\epsilon_k^2} = a_k(1 - a_{ck}), \quad a_{ck} = \frac{V^2/\epsilon_k^2}{a_k^{-1} + V^2/\epsilon_k^2} = \left[1 - \frac{\partial \Sigma_c(\mathbf{k}, \omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=0} \right]^{-1} \quad (79)$$

となる^{*9}。図 21 には数値計算により得られた a , a_f , a_c の値が示してある。これらの量 a_f と a_c が分布関数のとびの大きさを表していることが確認できる。

以上のように、周期 Anderson 模型や近藤格子模型の非磁性基底状態では、 f 電子あるいは局在スピンと伝導電子が一体となった大きい Fermi 面が実現する。しかし、不純物系でもそうであるように、高温では f 電子は局在的な性質を示し、伝導電子と分離した状態にある。したがって、高温では温度を下げていくと小さい Fermi 面が成長していき、ある温度以下で大きい Fermi 面へと移り変わる。これらの間の移り変わりは、式 (78) の繰り込まれた化学ポテンシャル $\mu - \text{Re}\Sigma_c(k, 0)$ によって見ることができる。図 22 は動的平均場理論によって計算された $\bar{\mu} \equiv \mu - \text{Re}\Sigma_c(0)$ の温度変化である。 $J = 4V^2/U$ を一定とし、 U を変化させている。 $U = \infty$ は近藤格子である。図を見ると分かるように、高温では $\bar{\mu}$ は μ と一致し、 κ_S 付近の値を取る。この温度領域では小さい Fermi 面が成長する。一方低温では、自己エネルギーの効果により $\bar{\mu}$ は μ からはずれ、低温で κ_L に収束する。この温度領域になると、図 21 のように κ_L 付近の分布が温度変化し、絶対零度では大きい Fermi 面が形成される。したがって、この $\bar{\mu}$ の温度変化は高温の局在的性質から低温での遍歴的性質へのクロスオーバーを表している。

^{*9} a_{ck} と a_{fk} を繰り込み因子と呼ぶ場合もある [11]。

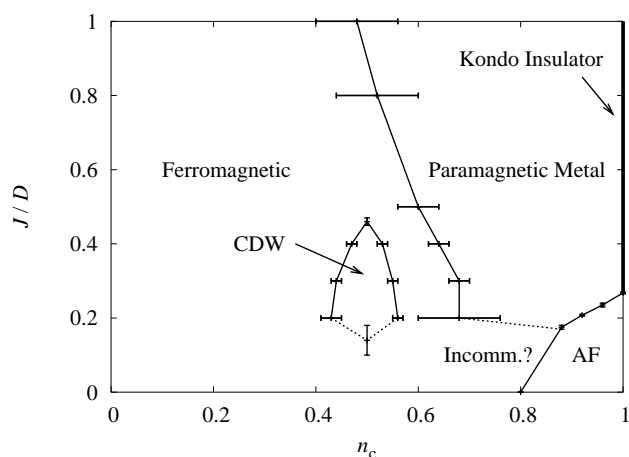


図 23 無限次元近藤格子模型の基底状態相図 [95]。伝導電子分散等は図 17 を参照。

Fermi 液体状態が形成される特徴的溫度はコヒーレンス溫度と呼ばれ T^* と表される。周期系においても、高温では各サイトの f 電子が独立に伝導電子と相互作用をするので、不純物系の近藤溫度 T_K も意味を持つ。このように、周期系では 2 つのエネルギースケール T^* と T_K が存在し、 $T^* < T_K$ である。 T^* は T_K と関連した量であるが、粒子数密度などにも依存するため注意が必要である。詳細は、例えば [83, 88] を参照して欲しい。

7.5 近藤格子

重い電子系の最も基本的な模型は周期 Anderson 模型である。周期 Anderson 模型を基にして、軌道縮退、結晶場分裂、バンド構造等を付加し、現実物質の多様性を議論する。例えば、バンド計算と動的平均場理論を合わせた計算 [89] はより現実物質に近い状況を再現する方向であるが、その一方で、典型的な模型を定性的だけでなく定量的に明らかにすることも重要である。

重い電子系での典型的模型は近藤格子模型であると思う。§2 で述べたように、近藤格子模型は周期 Anderson 模型から f 電子の電荷の自由度を消去し、 f 電子と伝導電子の間の交換相互作用を残した模型である。したがって、スピン自由度に関する現象はこの模型によって調べることができる。また、バンド構造を決めると、パラメーターが伝導電子数 n_c と結合定数 J の 2 つのみであるということも利点である。

1 次元の近藤格子は厳密対角化、密度行列繰り込み群、ボゾン化法などにより精力的に調べられている [6, 82, 90, 91]。しかし、1 次元は反強磁性転移がないなど特殊な点がある。2 次元では、ハーフフィリングに限っては量子モンテカルル口法を用いた精度の良い計算があり、絶対零度で反強磁性と常磁性状態の量子相転移が存在することが分かっている [92]。

一方、高次元からのアプローチとして動的平均場理論 [93–95] による結果がある。図 23 は動的平均場理論によって得られた無限次元近藤格子模型の相図である [95]。伝導電子の分散は、無限次元超立方格子上の強束縛バンドであり、伝導電子の分極関数 $\Pi_0(q)$ は図 14 に与えられている。サイトあたりの伝導電子数 n_c が $n_c = 1$ の場合の基底状態は、図 18 に示したように、 J の小さい領域は RKKY 相互作用による反強磁性、 J が大きい領域は近藤一重項を形成することによる常磁性である。常磁性領域では、局在スピンを電子数に数えると全電子数はサイトあたり 2 となり、バンド絶縁体、すなわち近藤絶縁体となる。

$n_c \leq 0.6$ では反強磁性に代わり、強磁性が安定である。この変化は、図 14(b) の $\Pi_0(q)$ のピーク位置から理解できる。実際には反強磁性ベクトルと強磁性ベクトルの移り変わりは連続的であると考えられ、

$n_c = 0.7$ 付近の弱結合領域は非整合磁気秩序であると予想されている。これらの磁気秩序ベクトルの結果は、初期の変分法による結果 [96,97] と定性的に一致している。一方、動的平均場理論による非自明な結果として、伝導電子数が 2 サイトあたり 1 つある場合に電荷密度波 (CDW) の秩序状態が得られている。この CDW は近藤格子の強結合極限からの摂動論によって予想されていたものである [98]。伝導電子密度に偏りを作ることにより近藤一重項を形成し、それによってエネルギーを得していると解釈される。

8 おわりに

本稿では不純物系の近藤効果から始め、周期系の重い電子と磁気秩序について解説した。4f 電子は低温では遍歴的であり (局所) Fermi 液体論で理解できるが、一方、高温では局在描像がよく成り立つ。これら遍歴・局在の両方を扱うために、多くの理論が発展し、近藤効果と重い電子を勉強すると非常に多くのことが学べるという印象がある。

重い電子の性質、起源については、基本的な部分は理解されていると良いと思う。個々の物質を扱うにしても、重い電子は不純物系の近藤効果に由来するので、局所近似に基づいた動的平均場理論で記述できる。一方、異方的超伝導や量子臨界現象など空間的な揺らぎが重要になる現象は、現在では弱相関からのアプローチによって扱うのが一般的である [43,44]。これらの現象と局所相関による重い電子の形成とを同時に扱うことは現段階では難しい。

動的平均場理論に空間依存性を取り入れる拡張には大きく分けて 2 通りある。1 つは有効不純物をクラスター不純物で置き換えるというものである [99–102]。クラスター不純物問題を解く過程で短距離相関が取り込まれる。ただし、クラスターのサイズには限りがあるので、有限サイズ効果に注意が必要である [103]。もうひとつの拡張は、不純物問題で解いて得られる局所的な既約パーテックスを用いて、自己エネルギーを改良するという方向である [104–106]。既約パーテックスから格子系の 2 体 Green 関数を構成する過程で波数依存性が入る。波数揺らぎを取り込む手法にはまだ決定版はなく、これからの課題である。

参考文献

- [1] 芳田 奎 : 「磁性」 (岩波書店 1991)
- [2] 近藤 淳 : 「金属電子論」 (裳華房 1983)
- [3] 斯波弘行 : 「固体の電子論」 (丸善 1996)
- [4] 斯波弘行 : 「電子相関の物理」 (岩波書店 2001)
- [5] A.C. Hewson: *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, 1993).
- [6] 上田和夫, 大貫惇睦 : 「重い電子系の物理」 (裳華房 1998)
- [7] 佐宗哲郎 : 「強相関電子系の物理」 (日本評論社 2009)
- [8] Y. Kuramoto and Y. Kitaoka: *Dynamics of Heavy Electrons* (Oxford University Press, New York, 2000).
- [9] 倉本義夫 : 「量子多体物理学」 (朝倉書店 出版予定)
- [10] 楠瀬博明 : 「強相関電子系におけるフェルミ液体論と近藤効果」 (スクッテルダイト若手夏の学校テキスト 2006, <http://cmt.phys.sci.ehime-u.ac.jp/>)
- [11] 山田耕作 : 「電子相関」 (岩波書店 1993)
- [12] P. Nozières: *Theory of Interacting Fermi Systems* (WA Benjamin, Inc., New York, 1964).
- [13] D. Pines and P. Nozières: *The Theory of Quantum Liquids* (WA Benjamin, Inc., New York, 1966).
- [14] P.W. Anderson: *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.

- [15] J.K. Lang, Y. Baer and P.A. Cox: J. Phys. F **11** (1981) 121.
- [16] B. Coqblin and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **185** (1969) 847.
- [17] J.R. Schrieffer and P.A. Wolff: Phys. Rev. **149** (1966) 491.
- [18] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, and I. E. Dzyaloshinski: *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Dover, New York, 1975).
- [19] A. L. Fetter and J. D. Walecka: *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [20] 高田康民 : 「多体問題」 (朝倉書店 1999)
- [21] J.M. Luttinger: Phys. Rev. **119**, 1153 (1960); *ibid.* **121**, 942 (1961).
- [22] W. Brenig and J. Zittartz: in *Magnetism Vol. V*, eds. G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1973) p. 185.
- [23] J. Otsuki, H. Kusunose and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 014702.
- [24] J. Kondo: Prog. Theor. Phys. **32** (1964) 37.
- [25] A.A. Abrikosov: Physics **2** (1965) 5.
- [26] P.W. Anderson: J. Phys. C **3** (1970) 2436.
- [27] K. Yamada, K. Yosida, and K. Hanzawa: Prog. Theor. Phys. **71** (1984) 450.
- [28] F.D.M. Haldane: Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 416.
- [29] K.G. Wilson: Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 773.
- [30] H. Suhl: Phys. Rev. **138** (1965) A515; Phys. Rev. **141** (1966) 483.
- [31] Y. Nagaoka: Phys. Rev. **138** (1965) A1112.
- [32] K. Yosida: Phys. Rev. **147** (1966) 223.
- [33] L.N. Cooper: Phys. Rev. **104** (1956) 1189.
- [34] K. Yosida and A. Yoshimori: Prog. Theor. Phys. **42** (1969) 753.
- [35] P. Nozières: J. Low Temp. Phys. **17** (1974) 31.
- [36] P.B. Wiegmann and A.M. Tsvelick: J. Phys. C **16** (1983) 2281.
- [37] H. Shiba: Prog. Theor. Phys. **54** (1975) 967.
- [38] M.A. Ruderman and C. Kittel: Phys. Rev. **96** (1954) 99;
T. Kasuya: Prog. Theor. Phys. **16** (1956) 45;
K. Yosida: Phys. Rev. **106** (1957) 893.
- [39] F. Ohkawa: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 3897.
- [40] H. Shiba, O. Sakai, and R. Shiina: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1988.
- [41] G. Sakurai and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 225.
- [42] E. Müller-Hartmann: Z. Phys. B **74** (1989) 507.
- [43] N.E. Bickers and D.J. Scalapino: Ann. Phys. (N.Y.) **193** (1989) 206.
N.E. Bickers and S.R. White: Phys. Rev. B **43** (1991) 8044.
- [44] 守谷 亨 : 磁性物理学 (朝倉書店 2006)
- [45] Y.M. Vilk and A.-M.S. Tremblay: J. Phys. I (Paris) **7** (1997) 1309.
- [46] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth and M. J. Rozenberg: Rev. Mod. Phys. **68** (1996) 13.
- [47] A. Yoshimori and H. Kasai: Solid State Commun. **58** (1986) 259.
- [48] R. Shiina: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 702.
- [49] E. Miranda, V. Dobrosavljević, and G. Kotliar: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 290.
- [50] T. Mutou: Phys. Rev. B **64** (2001) 165103; Phys. Rev. B **64** (2001) 245102.
- [51] Y. Kuramoto and N. Fukushima: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 583.

- N. Fukushima and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 2460.
- [52] Y. Kuramoto: Z. Phys. B **53** (1983) 37;
H. Kojima, Y. Kuramoto and M. Tachiki: Z. Phys. B **54** (1984) 293.
- [53] N. Grewe: Z. Phys. B **53** (1983) 271.
- [54] H. Keiter and G. Morandi: Phys. Rep. **109** (1984) 227.
- [55] P. Coleman: Phys. Rev. B **29** (1984) 3035.
- [56] N. E. Bickers: Rev. Mod. Phys. **59** (1987) 845.
- [57] Y. Kuramoto and H. Kojima: Z. Phys. B **57** (1984) 95.
- [58] N. Read and D.M. Newns: J. Phys. C **16** (1983) 3273.
- [59] O. Sakai, M. Motizuki and T. Kasuya: in *Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems Theory*, ed. J. Kanamori and A. Kotani (Springer-Verlag, Berlin, 1988) p. 45.
- [60] J. Otsuki and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 064707.
- [61] K. Haule, S. Kirchner, J. Kroha and P. Wölfle: Phys. Rev. B **64** (2001) 155111; J. Kroha and P. Wölfle: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 16.
- [62] 夏目雄平, 鈴木敏彦, 小川 建吾: 「計算物理 III」 (朝倉書店 2002)
- [63] R. Bulla, T.A. Costi, and T. Pruschke: Rev. Mod. Phys. **80** (2008) 395.
- [64] A.N. Rubtsov, V.V. Savkin and A.I. Lichtenstein: Phys. Rev. B **72**, 035122 (2005).
- [65] P. Werner, A. Comanac, L.de' Medici, M. Troyer and A.J. Millis: Phys. Rev. Lett. **97**, 076405 (2006);
P. Werner and A.J. Millis: Phys. Rev. B **74**, 155107 (2006).
- [66] J. Otsuki, H. Kusunose, P. Werner and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 114707 (2007).
- [67] 楠瀬博明, 大槻純也: 物性研究に投稿準備中
- [68] J.E. Hirsch and R.M. Fye: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2521.
- [69] H.J. Vidberg and J.W. Serene: J. Low Temp. Phys. **29** (1977) 179.
- [70] M. Jarrell and J.E. Gubernatis: Phys. Rep. **269** (1996) 133.
- [71] V. Zlatić and B. Horvatić: Solid State Commun. **75** (1990) 263.
- [72] M. Jarrell: Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 168;
M. Jarrell and T. Pruschke: Z. Phys. B **90** (1993) 187.
- [73] M. Jarrell, H. Akhlaghpour, and T. Pruschke: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 1670;
M. Jarrell: Phys. Rev. B **51** (1995) 7429.
- [74] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibusaki and T. Komatsubara: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 1294.
- [75] F. Yonezawa and K. Morigaki: Prog. Theor. Phys. Suppl. **53**, 1 (1973).
- [76] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl and P. L. Leath: Rev. Mod. Phys. **46**, 465 (1974).
- [77] S. Doniach: Physica B **91** (1977) 231.
- [78] P. Coleman: Phys. Rev. B **28** (1983) 5255.
- [79] N. Read, D.M. Newns, and S. Doniach: Phys. Rev. B **30** (1984) 3841.
- [80] Th. Pruschke, R. Bulla, and M. Jarrell: Phys. Rev. B **61** (2000) 12799.
- [81] H. Shiba and P. Fazekas: Prog. Theor. Phys. Suppl. **101** (1990) 403.
- [82] N. Shibata and K. Ueda: J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) R1.
- [83] J. Otsuki, H. Kusunose, and Y. Kuramoto: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 017202.
- [84] M. Oshikawa: Phys. Rev. Lett. **84**, 3370 (2000).
- [85] P. Coleman and N. Andrei: J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989) 4057.
- [86] S. Burdīn, A. Georges and D.R. Grempel: Phys. Rev. B **66** (2002) 045111.

- [87] T. Senthil, S. Sachdev and M. Vojta: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 216403.
- [88] S. Burdin, A. Georges, and D.R. Grempel: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1048.
- [89] G. Kotliar, S.Y. Savrasov, K. Haule, V.S. Oudovenko, O. Parcollet, and C.A. Marianetti: Rev. Mod. Phys. **78** (2006) 865.
- [90] H. Tsunetsugu, M. Sigrist and K. Ueda: Rev. Mod. Phys. **69** (1997) 809.
- [91] M. Gulácsi: Adv. Phys. **53** (2004) 769.
- [92] F.F. Assaad: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 796;
S. Capponi and F.F. Assaad: Phys. Rev. B **63** (2001) 155114.
- [93] T.A. Costi and N. Manini: J. Low Temp. Phys. **126** (2002) 835.
- [94] R. Peters and T. Pruschke: Phys. Rev. B **76** (2007) 245101.
- [95] J. Otsuki, H. Kusunose, and Y. Kuramoto: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 034719.
- [96] C. Lacroix and M. Cyrot: Phys. Rev. B **20** (1979) 1969.
- [97] P. Fazekas and E. Müller-Hartmann: Z. Phys. B **85** (1991) 285.
- [98] J.E. Hirsch: Phys. Rev. B **30** (1984) 5358.
- [99] M.H. Hettler, A.N. Tahvildar-Zadeh, M. Jarrell, T. Pruschke, and H.R. Krishnamurthy: Phys. Rev. B **58** (1998) R7475.
- [100] G. Kotliar, S.Y. Savrasov, G. Pálsson, and G. Biroli: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 186401.
- [101] T. Maier, M. Jarrell, T. Pruschke and M.H. Hettler: Rev. Mod. Phys. **77** (2005) 1027.
- [102] 倉本義夫, 清水幸弘: 固体物理 **39** (2004) 417.
- [103] T.A. Maier, M. Jarrell, T.C. Schulthess, P.R.C. Kent, and J.B. White: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 237001.
- [104] H. Kusunose: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 054713.
- [105] A. Toschi, A.A. Katanin and K. Held: Phys. Rev. B **75** (2007) 045118.
- [106] A.N. Rubtsov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, and A. Georges: Phys. Rev. B **79** (2009) 045133.